



Mémoire de Master

Présenté par :

- KHOULALENE Lynda
- SEMMAR Sabrina

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Analyse chimique

Thème :

Etude Cinétique et Thermodynamique de
l'adsorption du Noir Eriochrome T sur le Charbon

Soutenu le : 29/06/2016

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
BOUKEROUI A.Hamid	Chimie	Président
HAMAIDI Nassima	Génie des procédés	Examinatrice
BOUROUNA Mustapha	Chimie	Encadreur
KECHROUD Nassima	Génie des procédés	Co-encadreur

2015-2016

Remerciements

Tout d'abord, nous tenons à remercier le bon Dieu le tout puissant qui nous a donné la santé, le courage et la volonté à réaliser ce modeste travail.

*Nous tenons à adresser nos sincères remerciement à **M^r M.BOUROUNA** pour avoir accepté de nous encadrer nous le remercions vivement pour son précieux conseil, sa disponibilité et son aide durant toute la période du travail.*

Nos remercions M^{me} KECHROUD notre Co-encadreur.

Nos sincères remerciements vont aussi aux membres du jury d'avoir accepté d'évaluer notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Enfin, Merci à tous ceux qui ont participé de loin ou de près à réaliser ce modeste travail.

Dédicaces

Je dédié ce modeste travail en signe de respect, d'amour et de reconnaissance à :

Mes très chères parents qui m'ont soutenus tous au long de mes études.

Mes sœurs : Ahlem, hanane et son mari Fatah.

Mes frères : Rafik, Abed el Hakim, Chamsse dinne et sa femme Lynda.

A mes grands parents.

A toute la famille Semmar et Bourahla.

Aux petites Ritaj et Farah.

A mes amies Rima et Chrifa.

A mon binôme Lynda.

SABRINA

Dédicaces

*Je dédié ce modeste travail en signe de respect, d'amour et de
reconnaissance à :*

Mes chers parents.

Mes deux sœurs : Kahina et Latifa.

Mon petit frère Walid.

A mes grands parents, tantes et oncles.

A toutes mes cousines et cousins.

A toute la famille Khoulalene et Berkani.

A tous mes chers amis.

A mon binôme Sabrina.

LYNDA

SOMMAIRE

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction Générale.....1

Partie Théorique

Chapitre I : Pollution de l'eau

Préambule

I.1/ Définition.....3

I.2/ Classification de la pollution.....3

I.2.1/ Selon le type de polluant.....3

I.2.3.1/ Pollution physique.....3

I.2.3.2/ Pollution chimique.....3

I.2.3.3/ Pollution biologique.....4

I.2.2/ Selon l'origine du polluant.....4

I.2.2.1/ La pollution domestique.....4

I.2.2.2/ La pollution urbaine.....4

I.2.2.3/ La pollution agricole.....4

I.2.2.4/ La pollution accidentelle.....5

I.2.2.5/ La pollution industrielle.....5

I.3/ Pollution tinctoriale.....5

I.3.1/ Les colorants.....6

I.3.1.1/ Classification.....6

I.3.1.2/ Utilisation des colorants.....9

I.3.1.3/ Les dangers des rejets textiles.....	9
I.3.1.4/ Techniques de traitement.....	10

Chapitre II : Adsorption et adsorbant

Préambule

II.1/ Le phénomène d’adsorption.....	12
II.1.1/ Adsorption chimique.....	12
II.1.2/ Adsorption physique.....	12
II.2/ Le mécanisme d’adsorption.....	12
II.3/ Les facteurs influençant l’adsorption.....	13
II.3.1/ La surface spécifique.....	13
II.3.2/ La porosité.....	13
II.3.3/ La nature de l’adsorbat.....	14
II.3.4/ La polarité.....	14
II.3.5/ La température.....	14
II.3.6/ L’agitation.....	14
II.3.7/ Le pH.....	14
II.3.8/ La masse d’adsorbant.....	14
II.4/ Isothermes d’adsorption.....	14
II.5/ Classification des isothermes d’adsorption.....	15
II.5.1/ Classification de Giles.....	15
II.5.1.1/ Classe S.....	15
II.5.1.2/ Classe L.....	15
II.5.1.3/ Classe H.....	15
II.5.1.4/ Classe C.....	15
II.6/ Modèles d’isothermes d’adsorption.....	16
II.6.1/ Modèle de Langmuir.....	16
II.6.2/ Modèle de Freundlich.....	17

II.6.3/ Modèle de Tempkin.....	18
II.6.4/ Modèle de Dubnin-Radushkevich.....	19
II.7/ La cinétique d'adsorption.....	19
II.7.1/ Modèles basés sur la réaction.....	20
II.7.1.1/ Modèle pseudo-premier ordre.....	20
II.7.1.2/ Modèle pseudo-second ordre.....	20
II.7.2/ Modèles basés sur la diffusion.....	21
II.7.2.1/ Modèle de diffusion externe.....	21
II.7.2.2/ Modèle de diffusion intra-particulaire.....	21
II.8/ La thermodynamique d'adsorption.....	21
II.9/ Les applications de l'adsorption.....	23
II.10/ Généralités sur les adsorbants.....	23
II.10.1/ Le charbon actif.....	24
II.10.1.1/ Définition.....	24
II.10.1.2/ Préparation.....	24
II.10.1.3/ Activation et régénération.....	24
II.10.1.4/ Propriétés.....	26
II.10.1.5/ Les fonctions de surface.....	26
II.10.1.6/ Application.....	26

Partie Expérimentale

Partie I : Description du protocole expérimental

Préambule

I.1/ Matériels utilisés.....	28
I.2/ Produits chimiques utilisés.....	28
I.3/ Protocole expérimental.....	29
I.3.1/ Caractérisation du charbon actif	29

I.3.1.1/ Analyses physico-chimiques.....	29
I.4/ Méthodes de dosage.....	33
I.4.1/ Spectrophotométrie d'adsorption UV-Visible.....	33
I.4.2/Spectroscopie infrarouge.....	33
I.5/ Description des essais d'adsorption.....	33
I.5.1/ Préparation des solutions étalon.....	34
I.5.2/ Calcul de la quantité adsorbée.....	34
I.5.3/ Calcul du Taux d'élimination	34
Partie II : Résultats et interprétation	
II.1/ Caractérisation.....	35
II.1.1/ Caractérisation physico-chimique.....	35
II.2/ La spectroscopie infrarouge.....	35
II.3/ Etude de la cinétique d'adsorption.....	36
II.3.1/ Influence de la concentration initiale du NET et le temps de contact.....	36
II.3.2/ Influence du pH.....	39
II.3.3/ Influence de la température.....	41
II.4/ Isothermes d'adsorption.....	42
II.4.1/ Type d'isotherme.....	42
II.4.2/ Modélisation des isothermes d'adsorption.....	43
II.5/ Les modèles cinétiques.....	46
II.5.1/ Cinétique du pseudo-premier ordre.....	46
II.5.2/ Modèle cinétique de pseudo-seconde ordre.....	47
II.5.3/ Modèle de diffusion intra-particulaire.....	48
II.6/ L'étude thermodynamique.....	50
Conclusion.....	53

Bibliographie

Annexe

Liste des abréviations

A : Facteur d'Arrhenius.

Abs : Absorbance.

B_{D-R} : Constante de Dubini-Radushkevich.

B_T : Constante liée à la chaleur d'adsorption (constante de Tempkin).

C : Concentration du soluté (mg/L).

C' : Constante liée à l'épaisseur de couche limite (mg/g).

C₀ : Concentration initiale du soluté en phase (mg/L).

C_e : Concentration en soluté adsorbé à l'équilibre (mg/L).

E : Energie libre moyenne (J/mol).

K₁ : Constante de vitesse du premier ordre (min).

K₂ : Constante de vitesse du second ordre (mg.g⁻¹.min⁻¹).

K_d : Constante d'équilibre.

K_F : Constante de Freundlich (mg^{1-(1/n)} L^{1/n} g⁻¹).

K_{int} : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (mg.g⁻¹.min^{-1/2}).

K_L : Constante de Langmuir (L.mg⁻¹).

K_T : Constante de Tempkin (L.mg⁻¹).

K_t : Coefficient de diffusion externe (cm.s⁻¹).

l : Epaisseur de la cuve (cm).

m : masse du solide absorbant (g).

n : Coefficient de Freundlich.

NET : Noir Eriochrome T.

pH_i : pH initial.

pH_f : pH final.

pH_{pzc} : pH au point isoélectrique du charbon actif.

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g⁻¹).

q_{e(exp)} : quantité adsorbée à l'équilibre expérimentale (mg.g⁻¹).

q_{e(th)} : quantité adsorbée à l'équilibre théorique (mg.g⁻¹).

q_{max} : Capacité maximale d'adsorption théorique (mg.g⁻¹).

q_t : quantité de soluté adsorbé à l'instant t (mg.g⁻¹).

R : Constante des gaz parfait (8.32 J.mol⁻¹.K⁻¹).

R² : Coefficient de corrélation.

R_L : Le facteur de séparation.

T : température absolue (K).

t : temps (min).

UV-Vis : Ultraviolet-Visible.

V : Volume de la solution (L).

X : quantité de soluté adsorbée (mg).

A/V : Rapport entre la surface externe d'adsorption et le volume de la solution (cm⁻¹).

I/I₀ : Transmittance de la solution.

ε : Coefficient d'abondance (L.mol⁻¹.cm⁻¹).

ε : Constante de Polanyi (J.mol⁻¹).

ΔH : Variation de l'enthalpie (J.mol⁻¹).

ΔG : Variation d'énergie (J.mol⁻¹).

Δq : écart-type linéarisée.

ΔS : Variation de l'entropie (J.mol⁻¹.K⁻¹).

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Caractérisation physico-chimique du charbon actif.....	35
Tableau II.2 : Bondes infrarouges observées dans le spectre.....	36
Tableau II.3 : Représentation des paramètres et erreurs sur les modèles d'isotherme étudiés.....	44
Tableau II.4 : Représentation des paramètres du modèle cinétique pseudo-premier ordre...	46
Tableau II.5 : Représentation des paramètres du modèle cinétique pseudo-second ordre.....	47
Tableau II.6 : Représentation des paramètres du modèle cinétique diffusion interne ou intra particulière.....	49
Tableau II.7 : Représentation des paramètres thermodynamique.....	51

Liste des figures

Partie théorique

Figure II.1 : Schéma du mécanisme de transfert de matière dans le procédé d'adsorption...13

Figure II.2 : Différents types d'isothermes d'adsorption.....16

Partie expérimentale

Figure II.1 : Spectre infrarouge du charbon actif commercialisé.....36

Figure II.2 : Evolution de la quantité adsorbée de NET par le charbon actif en fonction de temps de contact pour pH=2.....37

Figure II.3 : Evolution de la quantité équivalente et du taux d'adsorption en fonction de la concentration à l'équilibre pour (A) pH=2, (B) pH=5, (C) pH=8.....38

Figure II.4 : Evaluation de la quantité équivalente et du taux d'adsorption en fonction du pH à l'équilibre (A) 25 mg/L, (B) 50 mg/L, (C) 75 mg/L, (D) 100 mg/L40

Figure II.5 : Influence de la température sur l'adsorption du NET sur le charbon actif (A) 25 mg/L, (B) 50 mg/L, (C) 75 mg/L, (D) 100 mg/L.....41

Figure II.6 : Isotherme d'adsorption du colorant NET sur le charbon actif à pH=2.....42

Figure II.7 : Isotherme d'adsorption du colorant NET sur le charbon actif à pH=5.....42

Figure II.8 : Isotherme d'adsorption du colorant NET sur le charbon actif à pH=8.....43

Figure II.9 : Comparaison des quatre modèles d'isotherme d'adsorption du NET sur le charbon actif avec celle obtenue pour (A) pH=2, (B) pH=8, (C) pH=5.....45

Introduction générale

L'eau est le constituant majeur de notre planète. C'est un élément qui a une très grande importance pour les besoins de l'homme et l'équilibre des écosystèmes aquatiques. Mais, elle est malheureusement très facile à polluer par les activités industrielle, agricoles, ainsi que les déchets urbains comprenant de nombreuses substances toxiques qui provoquent une dégradation de ses propriétés physiques, chimiques ou biologiques.

Actuellement, les rejets colorés contenant des quantités relativement importantes de substances toxiques, constituent un problème de plus en plus préoccupant. Leur présence dans les effluents est une menace pour tout organisme biologique. En effet, le secteur de l'eau demeure caractérisé par l'acuité de certains problèmes notamment la dégradation qualitative et quantitative des ressources en eau, un traitement sera donc nécessaire pour dégrader ces rejets avant qu'ils soient déversés dans le réseau d'assainissement.

Parmi les procédés de traitement adaptés aux rejets de l'industrie textiles, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre. Les charbons actifs sont connus comme étant les adsorbants les plus largement utilisés en raison de leur importante surface spécifique et de leur volume poreux élevé.

L'objectif de cette étude est de montrer l'intérêt du procédé d'adsorption sur l'élimination des colorants textiles. Elle concerne l'adsorption d'un colorant anionique (NET) sur un charbon actif en grain.

Nous avons subdivisé ce présent travail en deux parties :

Partie I :

Elle est structurée en deux chapitres, dont le premier est une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur la pollution de l'eau et les effluents textiles. Le deuxième chapitre est consacré aux généralités sur le phénomène d'adsorption et le charbon actif.

Partie II :

dans cette partie nous présentons :

- Les matériels et les réactifs. On y décrit les méthodes de dosage ainsi que les protocoles expérimentaux.

- Les résultats de la caractérisation du charbon actif (taux de cendre, taux d'humidité, indice d'iode, indice de phénol, indice de bleu de méthylène, densité réelle).
- L'influence de différents paramètres réactionnels (concentration initial de NET, pH, température), la modélisation des isothermes d'adsorption du NET sur le charbon actif, puis une étude cinétique et thermodynamique.

Enfin, nous avons terminé par une conclusion.

Préambule :

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète, pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes. Pratiquement, tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau.

Cette précieuse denrée est de plus en plus polluée essentiellement par les activités humaines. Mais, quand on analyse les différentes pollutions produites, on s'aperçoit qu'en dehors de l'homme, qui est au centre de cette responsabilité, il y a aussi des causes naturelles (les volcans, les orages, les tremblements de terre, etc.) qui provoquent une dégradation de l'écosystème. Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique beaucoup plus prononcé.

I.1/ Définition :

Selon le dictionnaire Larousse, la pollution est une dégradation de l'environnement par des substances (naturelles, chimiques ou radioactives), des déchets (ménagers ou industriels) ou des nuisances diverses (sonores, lumineuses, thermiques, biologiques, etc.). Bien qu'elle puisse avoir une origine entièrement naturelle (éruption volcanique), elle est principalement liée aux activités humaines.

I.2/ Classification de la pollution : la pollution peut être classée selon le type, l'origine du polluant ou autre :

I.2.1/ selon le type de polluant :

On distingue trois types de pollution :

I.2.1.1/ Pollution physique :

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par des usines) et la pollution nucléaire (retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires).

I.2.1.2/ Pollution chimique :

Elle est due au déversement des rejets industriels apportant de grandes quantités de substances chimiques dont certaines sont non dégradables. Cette pollution est regroupée dans deux catégories : organique (hydrocarbures, pesticides, détergents, colorants, phénols...), et minérales (métaux lourds, cyanure, azote, phosphore...).

I.2.1.3/ Pollution biologique :

Elles correspondent à la présence dans l'eau des micro-organismes provenant des déchets organiques, métalliques et azotés qui contiennent des germes pathogènes (bactéries, virus, parasites, champignons, efflorescences planctoniques...). Ces germes peuvent provoquer des maladies graves qui ont été jadis à l'origine d'épidémies dramatiques.

I.2.2/ selon l'origine du polluant :**I.2.2.1/ La pollution domestique :**

Provenant des habitations telles que les eaux de toilette et de nettoyage des sols et des aliments (eaux ménagères) ; elle est, en général, véhiculée par le réseau d'assainissement jusqu'à la station d'épuration.

La pollution domestique se caractérise par :

- des germes fécaux ;
- de fortes teneurs en matières organiques ;
- de sels minéraux (azote, phosphore) ;
- et de détergents.

En sortie de station d'épuration, on trouve les mêmes éléments mais en quantités moindres (50 à 90%extraits), mais concentrés au point de rejet [1].

I.2.2.2/ La pollution urbaine :

Les effluents urbains comprennent les eaux résiduaires ou eaux usées et les eaux pluviales ou de ruissellement urbain.

L'origine des eaux résiduaires urbaines est principalement domestique. Ces effluents sont un mélange d'eaux contenant des déjections humaines (urine, matière fécale, ...) et d'eau de toilette et de nettoyage des sols et des aliments (eaux ménagères). Les eaux usées urbaines peuvent contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle, mais normalement, ces eaux usées d'origine industrielle doivent subir un prétraitement à l'usine leur donnant des caractéristiques comparables à celles des eaux usées domestiques pour permettre un traitement en commun [2].

I.2.2.3/ La pollution agricole :

Provenant des fermes ou des cultures ; elle se caractérise par de fortes teneurs en sels minéraux (azote, phosphore, potassium) provenant :

- des engrais ;
- des purins et lisiers (élevage) ;
- et de résidus de produits chimiques de traitement (pesticides, herbicides...) [1].

I.2.2.4/ La pollution accidentelle :

Ce type de pollution résulte des déversements de produits polluants lors des accidents de la circulation maritime, bacs endommagés, des fuites dus aux entrepôts des produits chimiques. Elles surviennent aussi dans les usines lorsque des gaz ou des liquides toxiques sont dispersés en peu de temps dans la nature. C'est le cas notamment des incendies qui sont à l'origine de la pollution de l'air et l'eau.

Enfin, les pollutions accidentelles peuvent être dues à l'ignorance de certains usagers : rejet de solvants chlorés dans les égouts, huiles de vidange, ...etc.

I.2.2.5/ La pollution industrielle :

Les pollutions industrielles générées par des rejets d'usines qui ne sont pas traités correctement. Ces effluents représentent une très grande diversité suivant le secteur d'activité.

Parmi ces polluants on distingue :

- des matières organiques et graisse (industrie agro-alimentaires, équarrissage...);
- des hydrocarbures (raffineries);
- des métaux (traitement de surface, métallurgie);
- des acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...);
- des eaux chaudes (circuits de refroidissement des centrales thermiques);
- des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs) [1];
- et des colorants provenant principalement des industries textiles.

I.3/ Pollution tinctoriale :

Parmi les grandes industries polluantes, l'industrie textile occupe une place suffisamment importante pour être prise en compte. En effet, elle rejette une quantité énorme d'eaux colorées sans aucun traitement préalable. Cette quantité est estimée à 20 % de la quantité totale utilisée. Ce type d'industrie se concentre surtout dans les pays en voie de développement (Inde, Chine, Bangladesh, etc...).

Les eaux résiduaires de l'industrie de textile présentent des problèmes de couleur, de température relativement élevée et de concentration élevée, de solides en suspension, ainsi que de toxicité et de conductivité élevée. Leurs caractéristiques peuvent être extrêmement variables en raison du large spectre de colorants, de pigments, de produits auxiliaires et de procédés utilisés.

I.3.1/ Les colorants :

Par définition, un colorant est une substance naturelle ou synthétique qui interagit avec le support sur lequel il est fixé et le colore durablement. Il se caractérise par sa capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre de la lumière visible.

En raison de leur facilité de production et de leur variété de couleurs, les colorants ont été mis depuis le début dans la vie de l'homme. Les premiers colorants synthétiques datent de 1856 quand le chimiste anglais William Henry Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela «*mauve*» (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et il a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencèrent à apparaître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle les colorants de synthèse ont progressivement supplanté les colorants naturels [3].

I.3.1.1/ Classification :

I.3.1.1.1/ Classification chimique :

Les colorants peuvent être classés selon leur structure chimique se basant sur la nature du groupe chromophore. On distingue diverses classes :

I.3.1.1.1.1/ Colorants azoïques :

Les colorants «azoïques» sont caractérisés par le groupement fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo [4].

La classe de ces colorants est très développée et elle comporte plus de 1000 produits commercialisés et représente 50% environ de la production mondiale de colorants.

I.3.1.1.1.2/ Colorants anthraquinoniques :

D'un point de vue commercial, ceux-ci sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel sont liés des groupements hydroxyles ou amines [4].

I.3.1.1.1.3/ Les colorants triphénylméthanes :

Cette classe de colorants dérive du triphénylméthane ; hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On trouve cette structure de base dans un grand

nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement, bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuance. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans l'industrie papetière et textile pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie, on les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique pour les poissons et les volailles [5].

I.3.1.1.1.4/ Les colorants nitrés et nitrosés :

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre, elle est relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire. Cette dernière est caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho et d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupe aminé) [5].

I.3.1.1.1.5/ Les colorants indigoïdes :

Un colorant indigoïde est celui dont la coloration est une variante de l'indigo (bleu-violet). Il dérive de ses homologues séléniés, soufrés et oxygénés de formule chimique $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ [6]. Les colorants indigoïdes sont généralement utilisés comme additifs en produits pharmaceutiques, en confiserie, dans les diagnostics médicaux ainsi que dans la coloration des jeans.

I.3.1.1.1.6/ Les phtalocyanines :

Les phtalocyanines sont essentiellement composés de quatre molécules d'isoindole liées par les atomes d'azote. Celle-ci est complexée par la majorité des atomes métalliques pour former des colorants, entre autres, le cuivre qui représente 2% de la totalité des colorants. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt) [6].

I.3.1.1.1.7/ Les colorants soufrés :

Sont insolubles dans l'eau mais appliqués sous forme de dérivés solubles après réduction par le sulfure de sodium. Ils sont ensuite réoxydés à leur état insoluble dans la fibre. Les colorants aux soufres sont généralement employés sur le coton pour produire des teintes foncés, dont la solidité au lavage et à la lumière va de moyenne à bonne [6].

I.3.1.1.2/ Classification tinctoriale :

Si la classification présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant-substrat est de type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. Il y a différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [7].

I.3.1.1.2.1/ Les colorants acides ou anioniques :

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupe sulfonates ou carboxylates. Ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité des colorants- fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles [7].

I.3.1.1.2.2/ Les colorants basiques ou cationiques :

Sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les cations des colorants et les sites anioniques des fibres. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [7].

I.3.1.1.2.3/ Les colorants réactifs :

Ils contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. Leur application est liée à la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [7].

I.3.1.1.2.4/ Les colorants développés ou azoïque insolubles :

Ils sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant. Les précurseurs de la molécule, suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres, sont en suites traités avec une solution de sel diazonium qui, par réaction de copulation, entraîne le développement immédiat du colorant azoïque [7].

I.3.1.1.2.5/ Les colorants de cuve :

Les colorants de cuve sont insolubles dans l'eau, ils sont largement utilisés sur le coton, le lin, la rayonne et sur d'autres fibres. Mais, il faut tout d'abord les dissoudre sous l'action d'un réducteur, en réalisant une réaction de réduction dans une solution alcaline. Un

colorant de cuve a une bonne résistance aux agents de dégradation, par conséquent, leur utilisation permet d'obtenir des produits qui offrent un maximum de stabilité chromatique.

D'un point de vue chimique, on distingue deux groupes de colorants de cuve : les colorants de cuve indigoïdes et anthraquinoniques.

I.3.1.2/ Utilisation des colorants :

Les applications des colorants sont nombreuses, dont voici quelques-unes essentielles :

- en chimie, comme indicateur colorés pour suivre l'évolution d'une réaction chimique ou d'un dosage ;
- dans l'imprimerie (encres) ;
- comme adjuvants pour colorer les denrées alimentaires ;
- teinture des tissus et des fibres textiles ;
- comme pigments de peintures des matériaux de construction, céramiques (industrie des édifices) ;
- pour les usages médicaux, pharmaceutiques et cosmétiques.

I.3.1.3/ Les dangers des rejets textiles :

Au cours de l'utilisation des produits textiles (impression, teinture des cuirs, des fourrures, et comme additifs à colorer les produits pharmaceutiques et alimentaire..) une grande quantité des colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à colorer.

Les émissions dans l'atmosphère, les déchets solides et les odeurs de ces colorants représentent un facteur de risque très sérieux pour l'environnement et la santé publique.

I.3.1.3.1/ Les dangers évidents des colorants textiles :

I.3.1.3.1.1/ Eutrophisation :

C'est un processus de pollution qui se produit quand une cours d'eau devient trop riche en substance nutritives (azote provenant des nitrates agricoles et phosphore provenant surtout des phosphates et des eaux usées).

Sous l'action des microorganismes les colorants libèrent des phosphates et des nitrates, la présence de ces ions minéraux en quantité importante dans le milieu naturel peuvent altérer la production d'eau potable.

I.3.1.3.1.2/ Sous-oxygénation :

Lorsque des charges importantes de matières organiques sont apportées au milieu par des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la

consommation d'oxygène par les bactéries. La dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des microorganismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [5].

I.3.1.3.1.3/ Couleur, turbidité, odeur :

Ce sont les particules en suspension dans l'eau qui présentent un grand danger sur la flore et la faune : apparition de mauvais goûts, la prolifération bactérienne, odeurs pestilentielle et coloration anormale. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la diffusion de la lumière

I.3.1.3.1.4/ La persistance :

Les composés organiques sont des composés impossibles à éliminer par dégradation biologique naturelle. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique. En effet, les colorants sont des molécules insaturées, portant plusieurs cycles aromatiques et divers substituant tels que les halogènes [5].

I.3.1.3.1.3/ La bioaccumulation :

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée. Cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [5].

I.3.1.3.1.4/ Cancer :

Certains colorants ont la capacité d'être mutagène, génotoxique, tératogène. Cependant, ces effets ne surviennent que si l'on en ingère de fortes doses et après dégradation de la molécule initiale en sous-produit d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques et les leuco-dérivés pour les phénylméthanés.

I.3.1.4/ Techniques de traitement :

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer. Ces eaux résiduelles organiques sont toxiques, et par conséquent, nécessitent des traitements de dépollution adaptés.

Les principales techniques de dépollution des eaux colorées sont : physique, chimique et biologique.

I.3.1.4.1/ Technique chimique :

Les méthodes chimiques de traitement les plus couramment utilisées dans l'épuration des effluents chargés de polluants organiques, y compris les colorants, sont des techniques

d'oxydation qui utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O₃), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), en présence ou non de catalyseur [8].

Ces méthodes sont couplées, dans le cas de colorants résistants, avec des techniques biologique (dégradation par des microorganismes) ou physique (adsorption, nanofiltration).

I.3.1.4.2/ Technique biologique :

La présence, dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existée. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes : traitements en aérobie ; ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement en anaérobie, dans ce cas, les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène [8].

I.3.1.4.3/ Technique physique :

I.3.1.4.3.1/ Adsorption sur charbon actif (ou sur autre adsorbant) :

Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur. Cette technique est efficace sur les colorants, dans une certaine gamme de type donné de charbons, certaine gamme de pH et pour une concentration en impuretés relativement constante afin de prévenir un relargage dans l'effluent [8].

I.3.1.4.4/ Coagulation / flocculation:

Cette technique permet l'élimination des colorants par coagulation-flocculation-décantation, grâce à l'ajout de cations trivalents, tels Fe³⁺ ou Al³⁺ [9]. Cette méthode consiste en une annulation du potentiel zêta (coagulation) par l'ajout d'un réactif chimique, ce qui entraîne la déstabilisation des particules colloïdales, suivie de leur agglomération (flocculation) en microflocs, puis en flocons volumineux et décantables. La neutralisation de la charge superficielle (potentiel zêta) est réalisée au moyen de coagulants minéraux à base de cations trivalents, tels que sulfate et chlorure d'alumine, chlorure et sulfate ferrique, ou organiques de synthèse à caractère cationique, tel que l'épichlorhydrine diméthylamine.

Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des flocons sont : le sulfate d'aluminium Al₂(SO₄)₃, 18H₂O, l'alumine de sodium NaAlO₂, le chlorure ferrique FeCl₃, 6H₂O, le sulfate ferreux FeSO₄, 7H₂O, le sulfate ferrique Fe₂(SO₄)₃ 9H₂O. Toutefois, ce procédé génère des quantités énormes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement vue de valorisation [9].

Préambule :

Les méthodes de traitement des eaux sont nombreuses et variées. Parmi elles en trouvent : la filtration membranaire, la décantation, les résines échangeuses d'ions...etc. Mais l'une des techniques les plus efficaces reste l'adsorption. Plusieurs types d'adsorbants sont utilisés dans le procédé d'adsorption des polluants. Toutefois, le charbon actif demeure le plus utilisé malgré son prix élevé.

II.1/ Le phénomène d'adsorption :

L'adsorption est un processus appliqué dans le domaine de la séparation liquide-solide. Elle est basée sur des interactions spécifiques (thermodynamique et/ou cinétique), privilégiée et sélective, entre la surface d'un matériau (dit adsorbant) et une substance chimique (dite adsorbat) [10].

II.1.1/ Adsorption chimique (ou chimisorption) :

C'est un phénomène irréversible qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide.

Les énergies d'adsorption chimique sont supérieures à 80 KJ/mole. Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes [11].

II.1.2/ Adsorption physique (ou physisorption) :

L'adsorption physique un phénomène réversible qui résulte des interactions physiques faibles (liaisons de Van Der Waals), dont l'énergie d'adsorption est comprise entre 5 et 40 KJ/mol [12].

La physisorption est rapide, peu spécifique et généralement limitée par la diffusion.

II.2/ Le mécanisme d'adsorption :

Le processus d'adsorption d'un soluté à la surface d'un adsorbant peut être décomposé en étapes élémentaires successives. Chacune de ces étapes peut contrôler le phénomène global dans des conditions données.

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant. Ce processus s'opère en trois étapes [13] :

- Première étape : transfert de matière par diffusion externe (soluté \longrightarrow surface de l'adsorbant) ;

- Seconde étape : transfert de matière en surface ;
- Troisième étape : transfert de matière à l'intérieure des grains et fixation sur les sites actifs de l'adsorbant.

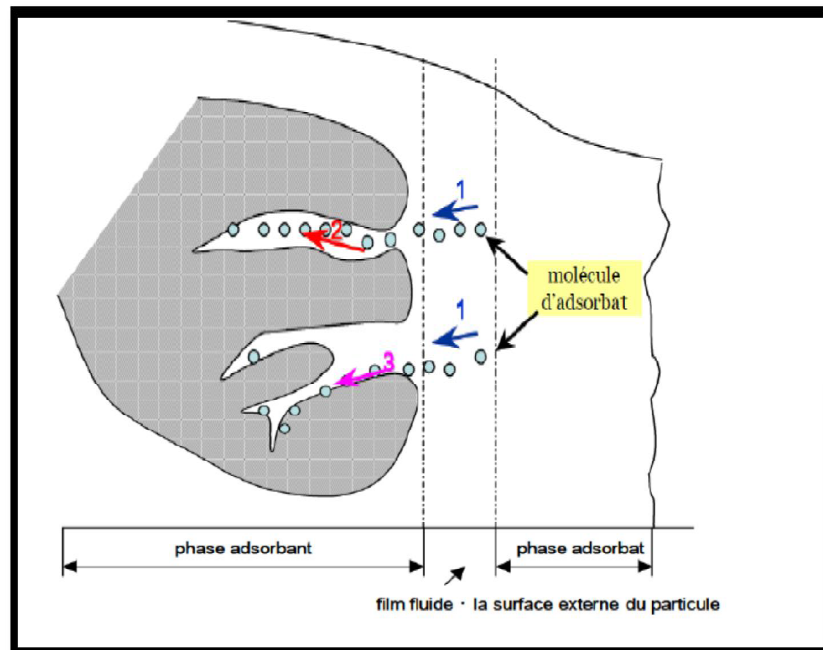


Figure II.1 : Schéma du mécanisme de transfert de matière dans le procédé d'adsorption:

1-diffusion externe ; 2-diffusion de surface ; 3-diffusion interne (dans les pores) [13].

II.3/ Les facteurs influençant l'adsorption :

Un grand nombre de paramètres et de propriétés peuvent affecter l'adsorption d'une substance sur un support dont les principaux sont :

II.3.1/ La surface spécifique :

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [14].

Elle est liée à la granulométrie et à la porosité des adsorbants. Une grande surface spécifique est en générale souhaitable, elle permet d'obtenir de meilleures adsorptions [14].

II.3.2/ La porosité :

La porosité est liée à la répartition de taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [15].

II.3.3/ La nature de l'adsorbat :

D'après la règle de LUNDENIUS : moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée [15].

II.3.4/ La polarité :

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour un adsorbant plus polaire. Il faut que l'adsorbant et l'adsorbat soient de polarité voisine. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Plus l'affinité de l'adsorbant est élevée pour le soluté que pour le solvant, plus l'adsorption est forte.

II.3.5/ La température :

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées.

II.3.6/ L'agitation :

L'agitation peut avoir une influence sur la distribution des molécules du soluté dans la solution. Elle permet une bonne homogénéisation de la suspension de façon à atteindre plus rapidement l'état d'équilibre.

II.3.7/ Le pH :

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois sur la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que sur le mécanisme d'adsorption.

II.3.8/ La masse d'adsorbant :

L'influence de la masse de l'adsorbant a été rapportée pour de nombreux systèmes. Cependant, l'effet de la masse est également lié à la porosité de l'adsorbant [14].

II.4/ Isothermes d'adsorption :

L'isotherme d'adsorption est généralement représentée sous forme graphique. Il représente la relation entre la quantité adsorbée q_e (mg/g) et la concentration en soluté adsorbé C_e (mg/L) à une température constante.

La relation obtenue est appelée « isotherme d'équilibre » [10] :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} * V \quad (II.1)$$

Où :

V : volume de la solution (L) ;

m : masse de solide adsorbant (g) ;

C_0 : concentration initiale du soluté en phase (mg/L).

II.5/ Classification des isothermes d'adsorption :

Plusieurs auteurs, ont proposé une classification des isothermes d'adsorption basée sur leur forme et leur pente initiale.

II.5.1/ Classification de Giles et Coll :

On distingue quatre classes principales qui sont :

II.5.1.1/ Classe S (Sigmoïde) :

A faible concentration, les isothermes de cette classe présentent, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres [10].

II.5.1.2/ Classe L (Langmuir) :

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [10].

II.5.1.3/ Classe H (Haute affinité) :

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [10].

II.5.1.4/ Classe C (partition Constante) :

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [10].

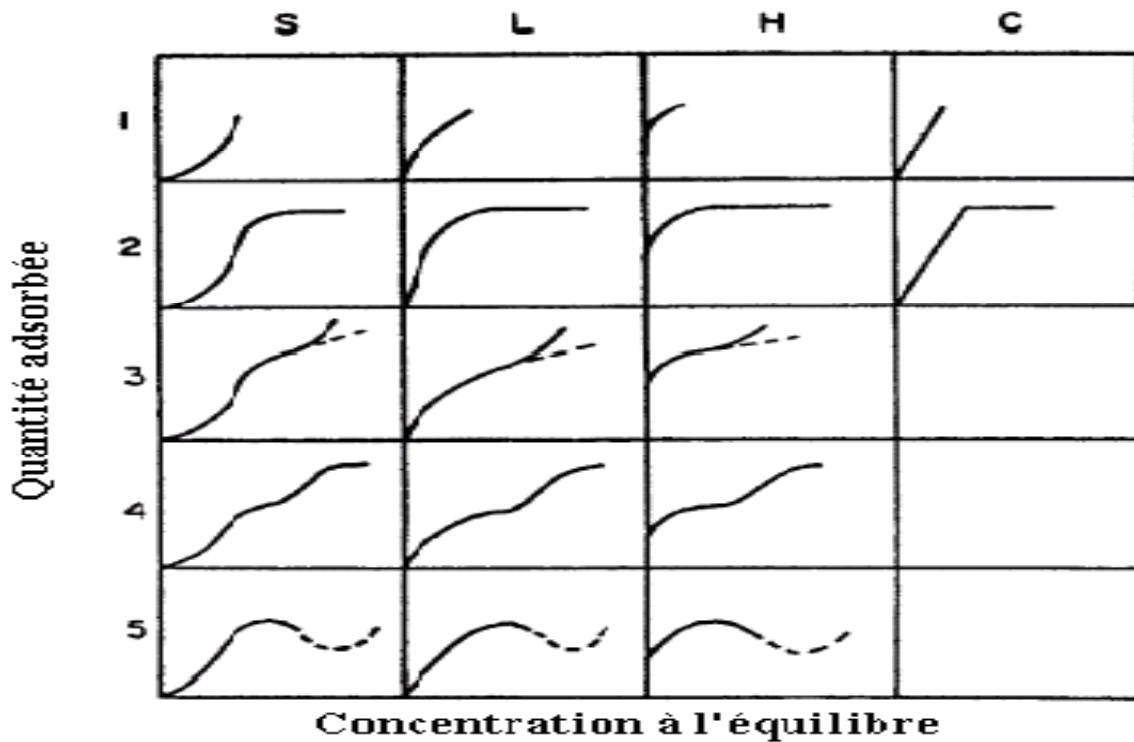


Figure II.2 : Différents types d'isothermes d'adsorption [10].

II.6/ Modèles d'isothermes d'adsorption :

Il existe différents modèles théoriques qui décrivent la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration. Il s'agit de relations non cinétiques que l'on nomme isothermes. Ces modèles peuvent illustrer des adsorptions en mode statique ou dynamique. Dans ce qui suit, nous exposerons quelques modèles :

II.6.1/ Modèle de Langmuir :

Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono-moléculaire d'un soluté formant une monocouche à la surface d'un adsorbant. Ce modèle se base sur les hypothèses suivantes :

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergétiquement équivalents ;
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- L'adsorption se fait en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Il est décrit par l'expression suivante :

$$q_e = \frac{X}{m} = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (II.2)$$

Où : x : quantité de soluté adsorbée (mg) ;

m : masse de l'adsorbant (g);

C_e : concentration à l'équilibre (mg/L) ;

q_e : quantité du soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g) ;

q_{max} : capacité maximale d'adsorption théorique (mg/g) ;

K_L : constante de Langmuir de l'équilibre d'adsorption (L/mg).

Cette équation peut être linéarisée sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{q_{max}} = \left(\frac{1}{q_{max}} \right) C_e + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (II.3)$$

Les paramètres K_L et q_{max} sont déterminés à partir de la droite obtenue en portant $\frac{C_e}{q_{max}}$ en fonction de C_e [16].

Certains auteurs utilisent également un paramètre adimensionnel qui est le facteur de séparation (R_L).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (II.4)$$

- $0 < R_L < 1$: adsorption favorable ;
- $R_L > 1$: adsorption défavorable ;
- $R_L = 1$: adsorption linéaire ;
- $R_L = 0$: adsorption irréversible.

II.6.2/ Modèle de Freundlich :

Ce modèle est donné par l'équation suivante :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (II.5)$$

Où :

K_F : Constante relative à la capacité de l'adsorption de l'adsorbant (constante de Freundlich)

($mg^{1-(\frac{1}{n})} L^{1/n} g^{-1}$);

n : Constante indicatrice de l'intensité de l'adsorption.

Le modèle de Freundlich repose sur l'hypothèse suivante :

- L'énergie d'adsorption varie selon le site mis en jeu et donc la surface de l'adsorbant n'est pas énergétiquement uniforme.

La forme linéaire est donnée par l'expression suivant :

$$\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \ln (C_e) \quad (II.6)$$

La droite obtenue en portant $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ permet de déterminer les paramètres K_F et n [17].

$1/n$ nous donne la forme de l'isotherme et l'intensité de l'adsorption :

- $1/n = 1$: l'isotherme est linéaire type C ;
- $1/n > 1$: l'isotherme est convexe type S ;
- $1/n < 1$: l'isotherme est concave type L ;
- $1/n \ll 1$: l'isotherme est de type H.

II.6.3/ Modèle de Tempkin :

Le modèle de Tempkin repose sur l'hypothèse que, lors de l'adsorption en phase gazeuse, la chaleur d'adsorption due aux interactions de l'adsorbant avec l'adsorbant décroît linéairement avec le taux de recouvrement. C'est une application de la relation de Gibbs pour les adsorbants dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène.

L'isotherme de Tempkin est représentée par la relation suivante :

$$\frac{q_e}{q_{max}} = \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \ln (K_T C_e) \quad (II.7)$$

La forme linéaire est donnée par l'expression suivant :

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (II.8)$$

Où : T : Température absolue (en K) ;

ΔQ : Variation d'énergie d'adsorption (en $J.mol^{-1}$) ;

K_T : Constante d'équilibre correspondant à l'énergie maximale de liaison (constante de Tempkin) (en $L.mg^{-1}$) ;

R : Constante des gaz parfaits ($8.32 J. mol^{-1}. K^{-1}$) ;

B_T : Constante liée à la chaleur d'adsorption.

Ces constantes sont déterminées à partir du tracé $q_e = f(\ln C_e)$ [18].

II.6.4/ Modèle de Dubnin-Radushkevich :

Ce modèle suppose, d'une part, que l'adsorption se fait en monocouche et d'autre part, que la surface de l'adsorbant est hétérogène. Il peut être utilisé pour estimer les

caractéristiques des porosités apparentes et de l'énergie libre d'adsorption. Il est présenté par une courbe de type Gaussienne et peut-être décrit par l'équation suivante :

$$q_e = q_{max} e^{-B_{D-R} \varepsilon^2} \quad (II.9)$$

Sa linéarisation nous donne :

$$\ln q_e = \ln q_{max} - B_{D-R} \varepsilon^2 \quad (II.10)$$

ε : Constante de Polanyi (en J/mol) et peut être corrélée par :

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (II.11)$$

Où : q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

q_{max} : capacité maximale de sorption (mg/g) ;

C_e : concentration à l'équilibre (mg/L) ;

La constante B_{D-R} donne l'énergie d'adsorption E , elle peut être calculée en utilisant le rapport :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot B_{D-R}}} \quad (II.12)$$

E : énergie libre moyenne (J/mol).

La courbe $\ln q_e = f(\varepsilon^2)$ nous permet de déterminer q_{max} et E [18].

II.7/ La cinétique d'adsorption :

L'expression cinétique de la réaction d'adsorption doit s'appuyer comme tout équilibre chimique sur l'étude de l'évolution de la quantité d'adsorbat fixée sur l'adsorbant en fonction de temps.

La littérature fournit plusieurs modèles qui décrivent le phénomène d'adsorption. Selon l'ordre de la réaction et le processus de diffusion, on distingue deux modèles :

II.7.1/ Modèles basés sur la réaction :

II.7.1.1/ Modèle pseudo-premier ordre :

Ce modèle a été proposé par Lagergren et exprimé par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (II.13)$$

Où : q_e : Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (en mg/g) ;

q_t : Quantité de soluté adsorbé à l'instant t (en mg/g) ;

K_1 : Constante de vitesse de premier ordre (en min^{-1}).

Après intégration, l'équation s'écrit :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{II.14})$$

L'application de ce modèle pour un système donné peut être vérifiée en examinant la linéarité de la droite obtenue en portant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t. L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite permettent de calculer q_e et K_1 [19].

II.7.1.2/ Modèle pseudo-second ordre :

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des solutés sur l'adsorbant. Le modèle de pseudo-second ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant compte, à la fois, le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.15})$$

L'intégration conduit à l'équation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{II.16})$$

Avec : K_2 : Constante de vitesse de second ordre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

La quantité adsorbée à l'équilibre q_e et K_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de $\frac{t}{q_t} = f(t)$ [20].

II.7.2/ Modèles basés sur la diffusion :

II.7.2.1/ Modèle de diffusion externe :

Lorsque la diffusion externe des espèces est l'étape limitante, les résultats de l'adsorption peuvent être présentés par l'équation suivante [21].

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -K_t \frac{A}{V} t \quad (\text{II.17})$$

Avec : k_t : coefficient de diffusion externe ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$) ;

$\frac{A}{V}$: rapport entre la surface externe d'adsorption et le volume de la solution (cm^{-1}).

Notons que k_t est déterminé en traçant $\ln \frac{C_t}{C_0} = f(t)$.

II.7.2.2/ Modèle de diffusion intra-particulaire :

La diffusion intra-particulaire est l'étape limitante la plus fréquente dans les processus d'adsorption. La possibilité de la diffusion intra-particulaire peut être explorée en utilisant le modèle de diffusion intra-particulaire proposé par Weber et Morris. [22]

$$q_t = K_{int} \sqrt{t} + C' \quad (II. 18)$$

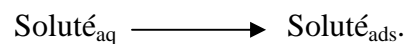
Où : k_{int} : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$) ;

C' : constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g).

La représentation de q_t en fonction de \sqrt{t} permet de calculer la constante de vitesse k_{int} et de mettre en évidence les différentes étapes du processus.

II.8/ La thermodynamique d'adsorption :

L'adsorption d'un composé chimique à la surface d'un solide est un équilibre thermodynamique pouvant être schématisé comme suit :



Cet équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre k_d donnée par la loi d'action de masse :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (II. 19)$$

Sachant que :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} * V \quad (II. 20)$$

Donc :

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} * \frac{V}{m} \quad (II. 21)$$

Avec : q_e : quantité adsorbée à l'équilibre ;

C_0 : concentration initiale en soluté ;

C_e : concentration résiduelle à l'équilibre.

La variation de l'enthalpie libre d'un système subissant une transformation à température et pression constantes est la différence entre l'enthalpie libre des produits (soluté adsorbé sur le solide) et la somme des enthalpies des réactifs (solide + soluté).

Elle est exprimée comme suit :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (II.22)$$

Où : ΔH : variation de l'enthalpie (J/mol) ;

ΔS : variation de l'entropie (J/mol.K).

La variation de l'énergie peut être également exprimée en fonction de la constante d'équilibre k_d .

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_d \quad (II.23)$$

Sachant qu'à l'équilibre $\Delta G = 0$, par conséquence :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (II.24)$$

L'enthalpie libre est reliée à l'enthalpie standard d'adsorption et à l'entropie standard grâce à la formule suivante.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (II.25)$$

On obtient alors :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (II.26)$$

Les valeurs de ΔS^0 et ΔH^0 sont déterminées à partir du tracé de $\ln k_d = f(1/T)$ [18].

II.9/ Les applications de l'adsorption :

De nombreuses applications de l'adsorption résultent des trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir :

- La rétention des très petites particules, comme par exemple les colloïdes ;
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemple, des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent aux produits, couleurs, odeurs ou saveurs désagréables, voire une toxicité ;
- La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.

Parmi les applications, on cite :

- Le séchage, la purification et la désodorisation des gaz ;
- Le traitement des eaux (élimination des métaux lourds, des odeurs et de la matière organique) ;
- Le raffinage des produits pétroliers ;
- La catalyse de contact ;
- La récupération de solvants volatils et d'alcool dans les processus de fermentation ;
- La décoloration des liquides ;
- La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné) ;
- Dessiccation des gaz et des produits organiques industriels.

II.10/ Généralités sur les adsorbants:

Les premiers adsorbants utilisés, il y a plusieurs siècles, furent les argiles et les terres décolorantes, puis à la fin du XIX^{ème} siècle furent développés les charbons actifs. La première guerre mondiale vit apparaître les gels de silice, puis, dans les années 1939-1940, les alumines activées. En 1945 sont reconnues les propriétés d'adsorption exceptionnelles des zéolithes naturelles. En 1950, les premières zéolithes synthétiques ouvrent la voie au fantastique développement des tamis moléculaires comme catalyseurs et adsorbants. A coté de ces adsorbants utilisés en quantités industrielles, se sont développés ces dernières années de nouveaux produits de meilleures propriétés.

Seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante peuvent avoir un intérêt pratique. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques supérieures à $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et pouvant atteindre $3000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm.

II.10.1/ Le charbon actif :

II.10.1.1/ Définition :

Les charbons actifs sont des adsorbants non spécifiques ou très peu spécifiques. Ils se caractérisent par une structure poreuse bien développée formée majoritairement par des micropores et des mésopores de différents diamètres, lesquels sont à l'origine de leur capacité d'adsorption remarquable. Leur surface spécifique est bien développée, elle est en générale supérieure à $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Celle-ci dépend du matériau de base, de la méthode d'activation et de la densité. Le charbon actif est, par conséquent, l'adsorbant le plus utilisé dans l'industrie.

II.10.1.2/ Préparation :

Le charbon actif peut être préparé à partir de très nombreux corps combinés : bois, pâte à papier, résidus ligneux, os, houille, charbon bitumineux, lignite, tourbe, déchets, coques de noix de coco...etc.

Cette préparation comprend deux stades :

Le premier stade consiste en une pyrolyse du matériau de base de façon à le transformer en charbon de bois (carbonisation en milieu peu oxydant à 500 °C), stade où on obtient déjà un matériau adsorbant dont la surface spécifique est de l'ordre de 10 m²/g.

Le deuxième qui est une phase d'activation qui fait appel à des moyens thermiques ou chimiques.

Le procédé thermique consiste en une oxydation ménagée à 1000 °C dans une atmosphère dont le pouvoir oxydant est réduit par injection de gaz carbonique ou de vapeur d'eau. Ce traitement relativement long (10 à 48 h) détruit toutes les matières volatiles résiduelles et développe la surface du charbon jusqu'à 600 à 1500 m²/g. Le procédé chimique revient à carboniser les produits volatils résiduels restants dans le charbon de bois par chauffage en présence de réactifs tels que le chlorure de zinc ou l'acide phosphorique [23].

II.10.1.3/ Activation et régénération (réactivation) :

- **Activation chimique :**

La substance carbonée est mélangée avec des réactifs déshydratants et oxydants (ZnCl₂, H₃PO₄, H₂SO₄). Le mélange est ensuite chauffé puis lavé.

- **Activation par les gaz :**

Le matériau déjà charbonneux est soumis à un mélange de vapeur d'eau, de CO₂ et d'air. Une partie est oxydée en CO ou en CO₂ et le reste devient poreux donc actif.

- **Réactivation :**

Elle est effectuée à des températures voisines de 925 °C. Selon sa nature, l'adsorbant est décomposé en parties volatiles puis cokéfiées. Le charbon en poudre se régénère moins facilement que le charbon en grain. Lorsqu'une molécule d'adsorbat est fortement retenue, elle est difficile à désorber lors de la régénération [24].

II.10.1.4/ Propriétés :**II.10.1.4.1/ Propriétés texturales :**

La structure du charbon peut être vue comme un assemblage aléatoire de feuillets plans constitués par des polycycles aromatiques (encore appelés feuillets de graphène). L'espace libre entre ces feuillets constitue la porosité du charbon.

La structure d'un charbon est donc caractérisée par son volume poreux, la taille et la forme de ses pores. C'est ce qui est à l'origine de sa surface spécifique, c'est-à-dire de la surface développée accessible aux molécules par unité de masse de charbon. Ces propriétés sont principalement développées lors de l'étape d'activation du charbon actif.

Le charbon actif est connu pour avoir une grande surface spécifique, généralement comprise entre 800 et 2500 m²/g. Il présente également une distribution de taille de pores très variée, incluant à la fois des micropores (diamètre < 2 nm), des mésopores (2 < diamètre < 50 nm), et des macropores (diamètre > 50 nm). Ce sont ces propriétés texturales qui confèrent au charbon ses capacités d'adsorber de multiples espèces chimiques [25].

II.10.1.4.2/ Propriétés chimiques :

Bien que le carbone soit l'élément majoritaire du charbon actif, d'autres composés (oxygène, hydrogène, soufre, azote, minéraux,...) sont aussi présents et influent fortement sur les propriétés d'adsorption et de catalyse du charbon actif.

D'abord, le taux de cendres, qui représente la partie inorganique du charbon, est un paramètre important qui affecte ses performances, et qui varie énormément en fonction de la matière première employée. La proportion de cendres peut aller de 1% massique pour un charbon préparé à partir d'une matière première pure, à plus de 10% massique dans le cas d'un charbon à base de bois ou de houille. Les composés susceptibles d'être présent dans les cendres (silicates, aluminosilicates, oxydes de calcium, magnésium, fer, potassium et sodium) sont importants dans les procédés d'adsorption puisqu'ils modifient les interactions entre la surface du charbon actif et l'adsorbat. Par ailleurs, cette matière minérale peut avoir un effet catalytique sur la réaction de gazéification intervenant au cours de l'activation.

L'hydrogène et les hétéroatomes présents (O, N, S..) sont à l'origine de groupes fonctionnels (acides carboxyliques, cétones, amines) situés aux extrémités des unités poly aromatiques constituant le charbon. Ces groupes fonctionnels déterminent les propriétés chimiques de surface du charbon actif et donc son affinité avec le solvant et les molécules en solution. La teneur en élément C, H, N, S, O est le plus souvent mesurée par analyse des gaz émis lors de la combustion ou pyrolyse du charbon [26].

II.10.1.5/ Les fonctions de surface :

Les propriétés acido-basiques de surface du charbon actif sont très importantes et semblent même prévaloir sur les caractéristiques de sa porosité dans le cas de l'adsorption de composés organiques en phase aqueuse. La chimie de surface du charbon résulte de l'existence d'hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, le chlore, le soufre, et le phosphore. Ces hétéroatomes forment des groupes organiques fonctionnels, tels que les

cétones, les éthers, les amines et les phosphates situés sur les pourtours des cristallites de charbon. Leur teneur dépend de l'origine du charbon et sa méthode d'activation, et déterminer l'acidité ou la basicité du matériau : leur présence a un effet non négligeable sur l'adsorption de molécules polaires. En outre, les radicaux peuvent affecter les capacités catalytiques du matériau et gêner physiquement l'adsorption de molécules non polaires.

La méthode de dosage de Boehm, la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie photo électrique XPS sont utilisées afin de connaître les fonctions de surface [27].

II.10.1.6/ Application :

Les domaines d'application des charbons actifs sont nombreux et variées :

II.10.1.6.1/ Filtration :

- systèmes de filtration de l'air contaminé notamment dans les abris antiatomique ;
- décontamination de l'eau potable : le charbon actif retient un grand nombre de composés organiques, tels les pesticides. Cet usage représente 20% du marché mondial ;
- masques à gaz ;
- filtres à cigarettes ;
- filtres utilisés dans les installations de ventilation en circuit fermé (par exemple, hotte de cuisine) ;
- filtration de polluants organiques (en particulier les traitements médicamenteux) ;
- système de filtration pour aquarium.

II.10.1.6.2/ Chimie :

- déchloration des eaux : eau potable et autre liquides alimentaires (bière, boissons gazeuses, etc.);
- traitement des effluents liquides ;
- décoloration du sucre ;
- support pour métaux catalytiques ultra divisés (par exemple : platine ou nickel sur charbon) ;
- l'élimination des hydrocarbures dans l'eau.

II.10.1.6.3/ Industrie :

- extraction de l'or des minerais (fixation sur le charbon actif) ;
- balais (frotteurs) dans les générateurs et moteurs (utilisation de plus en plus rare).

II.10.1.6.4/ Autres utilisations :

Le charbon actif a été employé dans le traitement à grande échelle des eaux usées. Il a également trouvé une large application dans la boisson pharmaceutique et alcoolisée, et les industries de galvanoplastie ; dans le déplacement des pesticides ; pour le traitement de l'eau usagée du pétrole et les eaux souterraines polluées. Bien que le charbon actif soit manufacturé pour des usages spécifiques, il est difficile de le caractériser quantitativement [28].

Partie I : Description du protocole expérimental

Préambule :

Cette partie est consacrée à la description du matériel et l'ensemble des expériences effectuées, et d'analyses utilisées avant et après l'adsorption.

I.1/ Matériels utilisés :

- **pH-mètre :**

le pH est un paramètre qui indique le niveau d'acidité ou d'alcalinité des solutions. Le contrôle de ce paramètre a été assuré par un pH-mètre de marque BOECO Germany BT-675 muni d'une électrode combinée en verre.

L'étalonnage de l'appareil a été effectué avec des solutions tampons de pH 7 et 4. Le pH des solutions a été ajusté par l'ajout de l'acide chlorhydrique (1M) ou de la soude (1M).

- **Conductimètre :**

La conductivité de l'eau distillée a été contrôlée avec un conductimètre à affichage numérique de marque BOECO Germany CT-600.

L'étalonnage de l'appareil a été effectué par une solution de KCl à différentes températures.

- **Agitateur magnétique :**

L'agitation et le chauffage ont été effectués avec des plaques de marque VELP SCIENTIFICA.

- **Balance :**

Les pesées ont été réalisées à l'aide d'une balance de marque KERN_{ACJ} /ACS, de précision $\pm 0,0001$ g.

- **L'étuve :**

L'étuve utilisée est de marque Memmert.

- **Four :**

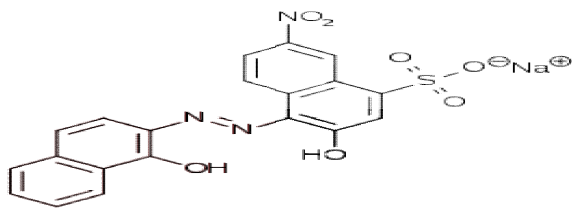
Le four utilisé est de marque Vecstar Ltd.

I.2/ Produits chimiques utilisés :

- Acide chlorhydrique (HCl), pureté 37%, densité 1,19 g/ml et de marque Sigma-Aldrich.
- Soude (NaOH), pureté 97%, et de marque Biochem Chemopharma.

Partie Expérimentale

- Noir Eriochrome T, Solubilité dans l'eau 50 g/l (20°C) et de marque Panreac.



- Bleu de méthylène, Solubilité 1% et de marque Biochem Chemopharma.
- Phénol, densité 1,071 g/ml et de marque Sigma-Aldrich.
- Méthanol, pureté 99,7%, densité 0,791 et de marque Sigma-Aldrich.
- Acide acétique, pureté 99-100%, densité 1,049 g/ml et de marque Sigma-Aldrich.

I.3/ Protocole expérimental :

I.3.1/ Caractérisation du charbon actif :

I.3.1.1/ Analyses physico-chimiques :

I.3.1.1.1/ Détermination du pH de point de charge nulle (pH_{pzc}) (point isoélectrique) :

Le pH_{pzc} correspond à la valeur de pH, pour laquelle, la charge nette de la surface de charbon actif est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes.

Pour déterminer le pH_{pzc} , on introduit dans des fioles 100 mL de solution d'eau distillée et 2 g de charbon actif. Ces solutions ont été ajustées aux pH compris entre 2 et 12 par l'ajout des solutions de NaOH ou HCl (1M). Les suspensions ont été maintenues en agitation constante et à température ambiante pendant 24 h. Ensuite, on mesure de nouveau leurs pH. Une représentation graphique du pH final et du pH initial en fonction du pH initial permet de déterminer le point isoélectrique.

I.3.1.1.2/ La densité réelle (masse volumique) :

Elle permet d'évaluer la porosité du charbon actif. Pour la déterminer on place un échantillon de charbon actif dans une étuve à 110°C pendant 24 heures. Ensuite, on préleve une petite quantité de masse connue (m_c) qu'on met dans un pycnomètre taré puis rempli de méthanol (V_m). La connaissance de la tare, de la masse de charbon actif et du volume du méthanol utilisé permet de calculer la masse volumique réelle.

$$\rho_{\text{réelle}} = \frac{m_c}{V_c} \quad (I.1)$$

Et

$$V_c = V_t - V_m \quad (I.2)$$

Où : m_c : masse de charbon (en g) ;
 V_c : volume réel de charbon (en mL) ;
 V_m : volume du méthanol (en mL) ;
 V_t : volume total ($V_{\text{charbon}} + V_{\text{méthanol}}$).

I.3.1.1.3/ La masse volumique apparente :

Pour la déterminer, on introduit dans une éprouvette, une quantité de charbon correspondant à un volume apparent donnée. La connaissance de la masse de l'échantillon (m_c) et du volume apparent (V_{app}) nous permet d'avoir la masse volumique apparente.

$$\rho_{\text{app}} = \frac{m_c}{V_{\text{app}}} \quad (I.3)$$

Où : V_{app} : volume apparent du charbon (en mL) ;
 m_c : masse de charbon (en g).

I.3.1.1.4/ Le volume poreux totale (V.P.T) :

Le volume poreux totale est calculé par l'expression suivante :

$$V.P.T = \frac{1}{\rho_{\text{app}}} - \frac{1}{\rho_{\text{réelle}}} \left(\text{en } \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right) \quad (I.4)$$

I.3.1.1.5/ Le taux d'humidité :

La teneur en eau est importante car elle affecte la capacité d'adsorption ; l'efficacité d'adsorption diminue au fur et à mesure que la teneur en eau augmente.

Afin d'accéder à la teneur en eau dans le charbon actif, on pèse le creuset vide après lavage et séchage (m_1). On y introduit un échantillon de 2g de charbon actif et on le pèse (m_2), ensuite on met l'ensemble dans une étuve à 110°C pendant 24 heures. A la sortie, on place l'ensemble dans un dessiccateur pendant 30 minutes puis on le pèse (m_3).

Enfin, on calcule le taux d'humidité selon l'équation suivante :

$$H = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} * 100 \quad (I.5)$$

Où : m_1 : masse du creuset vide et sec (en g) ;
 m_2 : masse du creuset et du charbon avant étuvage (en g) ;

Partie Expérimentale

m_3 : masse du creuset et du charbon après étuvage et refroidissement (en g).

I.3.1.1.6/ Le taux cendre :

C'est la quantité de résidu obtenue après combustion du charbon. Le contenu en cendre est déterminé comme suit :

- On calcine un creuset au four à 950°C pendant 20 minutes, on le refroidi pendant 30 minutes et on le pèse (m_1) ;
- On met dans le creuset 2 g de charbon actif réparti uniformément et on le pèse (m_2);
- Le creuset est mis dans le four tubulaire à 950°C chauffé à une vitesse de 5°C/min;
- On le maintient pendant 3 heures à cette température, ensuite on le refroidi dans un dessiccateur et on le pèse (m_3) ;

$$C_e = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \quad (I.6)$$

Où : m_1 : masse du creuset (en g) ;
 m_2 : masse du creuset et du charbon (en g) ;
 m_3 : masse du creuset et des cendres (en g).

I.3.1.1.7/ L'Indice de bleu de méthylène :

L'indice de bleu de méthylène (en mg.g^{-1}) peut aussi être mesuré pour chiffrer les mésopores et les macropores. Il est synonyme d'une capacité d'adsorption forte pour de grosses molécules. L'indice de bleu de méthylène est défini comme étant le volume, en millilitre, de solution standard de bleu de méthylène décoloré par 0,1 g de charbon anhydre. Il s'agit ici de caractériser les micropores moyens.

On le détermine comme suit :

- On dissout 1,2 g de bleu de méthylène pur dans 1 L d'eau distillée qu'on laisse reposé pendant une nuit;
- On teste la solution après avoir ajouté de l'acide acétique 0,25 % (5,0 ml pour 1L de solution), en mesurant son absorbance à $\lambda_{\text{max}}=620 \text{ nm}$ (cellule de 1 cm).

Le résultat doit être de $0,840 \pm 0,01$.

Important :

- Si l'absorbance est trop élevée, on corrige avec une quantité requise de H₂O distillée (par calcul : application de la loi de dilution) d'eau
- Si elle est trop faible, on reprend la préparation.

$$Q_{BM} = \frac{(C_i - C_r) \cdot V \cdot M_{BM}}{m_{CA}} \quad (I.7)$$

Partie Expérimentale

- Où :
- Q_{BM} : capacité apparente d'adsorption (mg/g) du charbon actif vis-à-vis de l'adsorbat.
 - C_i : concentration initiale (mol/L) de la solution de bleu de méthylène (BM).
 - C_f : concentration résiduelle (mol/L) de la solution de BM
 - V : volume de la solution de BM (= 100 mL)
 - M_{BM} : masse molaire de BM (g/mol)
 - M_{CA} : masse (g) du charbon actif utilisée.

I.3.1.1.8/ L'Indice du phénol :

Dans un erlenmeyer, on met 1g de charbon. On y ajoute 200 mL de solution de phénol à 200 mg/L en agitant le long de l'expérience (jusqu'à équilibre). Après, on prélève un échantillon, qu'on filtre et analyse par UV à $\lambda_{max}=269$ nm (cellule de 1 cm). De la même manière, on calcule la quantité de phénol adsorbée.

Ou bien, on procède autrement en utilisant les isothermes d'adsorption du phénol simulées par le modèle de Langmuir. Après le traçage de la courbe, on détermine la valeur de capacité maximale q_m (mg.g⁻¹) adsorbée par le charbon actif.

I.3.1.1.9/ L'Indice d'iode :

L'indice d'iode permet de mesurer le contenu des micropores d'un charbon actif. Selon cette méthode, on met 10 mL d'une solution d'iode 0,1N dans un erlenmeyer et on dose par une solution de thiosulfate de sodium 0,1N, en présence de quelques gouttes d'une solution d'empois d'amidon comme indicateur jusqu'à la disparition de la couleur.

Ensuite, on ajoute 0,05g du charbon actif à un erlenmeyer qui contient 15ml d'une solution d'iode 0,1N avec agitation pendant 4 min. Après, on filtre et on dose l'iode de 10 mL de filtrat par la solution de thiosulfate de sodium 0,1N en présence de deux gouttes de solution d'amidon.

L'indice d'iode peut être calculé par la formule suivante:

$$I_d = \frac{(V_b - V_s) \cdot (126,9) \cdot (15/10)}{M} \quad (I.9)$$

Où : $(V_b - V_s)$: différence des résultats du titrage à l'essai à blanc et à l'essai avec adsorbant en (mL de thiosulfate de sodium 0,1N).

N : normalité de la solution de thiosulfate de sodium en (mol/L).

126,9 : la masse atomique d'iode.

M : la masse de l'adsorbant en (g).

I.4/ Méthodes de dosage :

I.4.1/ Spectrophotometrie d'absorption UV- Visible :

La spectrophotométrie est une technique d'analyse dont laquelle des radiations lumineuse d'intensité (I_0) traversent l'échantillon à analyser et cela provoque des transmission électronique entre les différents niveaux d'énergie des molécules. Une partie de ces radiation est absorbée par l'échantillon et une partie est transmise (I).

Pour étudier la relation entre I_0 et I , on se base sur la loi de Beer et Lamber :

$$A = \epsilon c l = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (I.10)$$

$\frac{I_0}{I}$: transmittance de la solution ;

ϵ : coefficient d'absorbance ; c 'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donné (en $L. mol^{-1}. cm^{-1}$) ;

l : épaisseur de la cuve (en cm) ;

c : concentration du soluté (en mg/L).

Le spectrophotomètre utilisé est un appareil de marque SHIMADZU UVmini-1240 et la cuve utilisée est en plastique de 1 cm de coté.

Les mesures de l'absorbance, à $\lambda_{max} = 526$ nm, permettent de déterminer les concentrations résiduelles du colorant à partir de l'équation de la courbe d'étalonnage.

L'appariel doit être étalonné avant chaque série d'essais.

I.4.2/ Spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse très efficace pour l'identification des molécules organique et inorganique à partir de leur propriété vibrationnelle. Elle se base sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques.

L'appariel utilisé est de marque Shimadzu, IRAffinity-1S.

I.5/ Description des essais d'adsorption :

Le dispositif expérimental qui nous permet de réaliser les essais d'adsorption est composé d'un erlenmeyer contenant la solution colorée, un barreau magnétique, et un thermomètre pour pouvoir contrôler la température de la solution. L'erlenmeyer est plongé dans un cristallisoire (bain thermostaté) disposé sur un agitateur magnétique chauffant.

Partie Expérimentale

Les expériences ont été réalisées en introduisant dans un erlenmeyer 200 mL de solution de Noire Eriochrom T à une concentration initiale C_i (mg/L) et mise en contact avec une quantité de charbon actif (adsorbant) précisément pesée.

Des prélèvements sont effectués à un intervalle de temps de 5 minutes au début puis toutes les 15 minutes pendant 2 heures.

La solution colorée est par la suite séparée de l'adsorbant à l'aide d'un filtre à seringue.

Enfin les échantillons sont analysés par spectrophotométrie visible à la longueur d'onde ($\lambda_{\max} = 526$ nm) qui correspond à l'absorption maximum de Noire Eriochrom T.

I.5.1/ Préparation des solutions étalon :

A partir de la solution mère de concentration 250 mg/L, préparée par la dissolution totale de 0,25 g de Noire Eriochrome T dans 1 litre d'eau distillé; nous avons réalisé des solutions filles de concentrations déterminées par des dilutions successives qui sont ensuite analysées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à $\lambda_{\max} = 526$ nm afin de déterminer leur densité optique (A).

Les résultats obtenus nous ont permis de tracer les courbes d'étalonnage $A = f(c)$, à différents pH, représentés dans l'annexe A.

I.5.2/ Calcul de la quantité adsorbée (q_t) :

La quantité adsorbée ou capacité d'adsorption est définie comme étant la quantité du colorant adsorbée par unité de masse à l'instant (t). Elle est calculée par la relation suivante :

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} * V \quad (I.11)$$

Avec : q_t : Quantité adsorbée (en mg/g) ;

m : masse de l'adsorbants (en g) ;

V : volume de la solution colorée (en L).

I.5.3/ Calcul du taux d'élimination :

Le rendement d'élimination du Noir Eriochrome T à l'équilibre est défini comme le rapport de la quantité du colorant adsorbée à l'équilibre sur celle initiale. Il est exprimé par l'équation ci-dessous:

$$Taux = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad (I.12)$$

Avec : C_0 : Concentration initiale de la solution colorée ;

Partie Expérimentale

C_e : Concentration de la solution colorée à l'équilibre.

Partie II : Résultats et interprétation

II.1/ Caractérisation :

II.1.1/ Caractérisations physico-chimiques :

Tous les résultats de la caractérisation sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Caractérisation physico-chimique du charbon actif

Caractéristiques	Valeurs
pH_{pzc}	6,66
Densité réelle (g/ml)	2,96
Masse volumique apparente (g/ml)	0,57
Volume poreux totale (ml/g)	1,41
Taux d'humidité (%)	16,27
Taux de cendre (%)	6,41
Indice de phénol (mg/g)	105,79
Indice d'iode (mg/g)	761,4
Indice de bleu de méthylène (mg/g)	56,91

D'après les résultats obtenus, on remarque que le taux de cendre est faible ce qui indique une faible teneur en matière minérale, et une richesse en carbone.

On remarque aussi que la capacité maximale d'adsorption d'iode est plus élevée que celle du phénol et de bleu de méthylène, donc le charbon présente une microporosité développée.

II.2/ La spectroscopie infrarouge :

Un échantillon de charbon est réduit en poudre fine à l'aide d'un mortier puis mélangé avec du bromure de potassium anhydre. Un mélange homogène à environ 1% de charbon/poudre KBr est préparé puis soumis à une très forte pression dans une presse hydraulique. La pastille, ainsi formée, est soumise à un rayonnement IR. Le spectre enregistré est représenté dans la figure suivante :

Partie Expérimentale

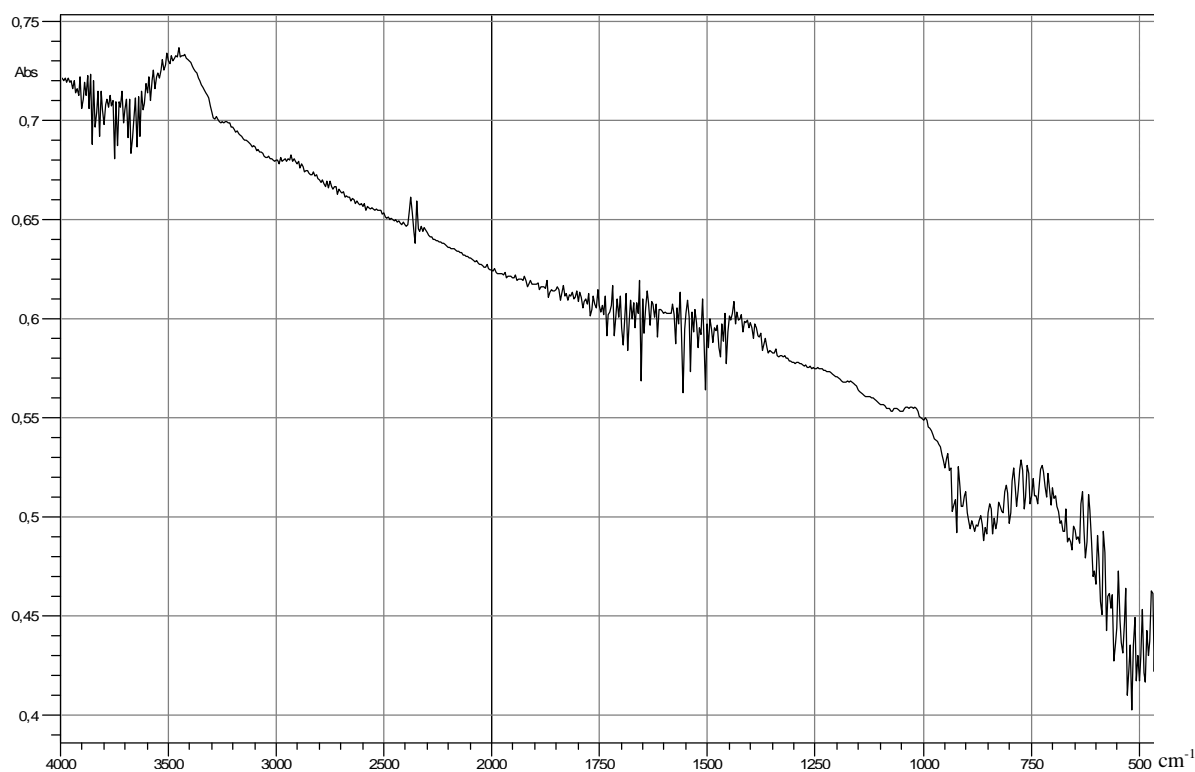


Figure II.1 : Spectre infrarouge du charbon actif commercialisé

Les bandes d'adsorption les plus significatives du spectre sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau II.2 : Bandes infrarouges observées dans le spectre

Bondes	Vibration d'allongement	Attribution
3200-3500 cm^{-1}	ν (OH)	Groupement hydroxyde (phénol, alcool)
2950 cm^{-1}	ν (CH_3), ν (CH)	Structure aliphatique
1650 cm^{-1}	ν (C=O)	Ester, quinone, lactone
1550 cm^{-1}	ν (C=C)	Ether aromatique
1100 cm^{-1}	ν (C-O-H), ν (C-O-R)	Alcool, ether

II.3/ Etude de la cinétique d'adsorption :

Afin d'étudier la cinétique d'adsorption du Noir Eriochrome T (NET) sur le charbon actif ; nous avons étudié l'influence des paramètres suivants sur le processus : concentration initiale du NET, le pH et la température.

II.3.1/ Influence de la concentration initiale du NET et le temps de contact :

Les expériences de décoloration du NET par adsorption sur le charbon actif ont été réalisées en fonction du temps pour déterminer la quantité adsorbée et le temps d'équilibre. A un volume de 200 ml de solution colorée de NET, à pH constant, à température ambiante on ajoute 1g de charbon actif. On agite la solution à 250 tr/min, et on suit le procédé pendant 2 heures. Les concentrations de NET sont de : 25, 50, 75 et 100 mg/L.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures suivantes :

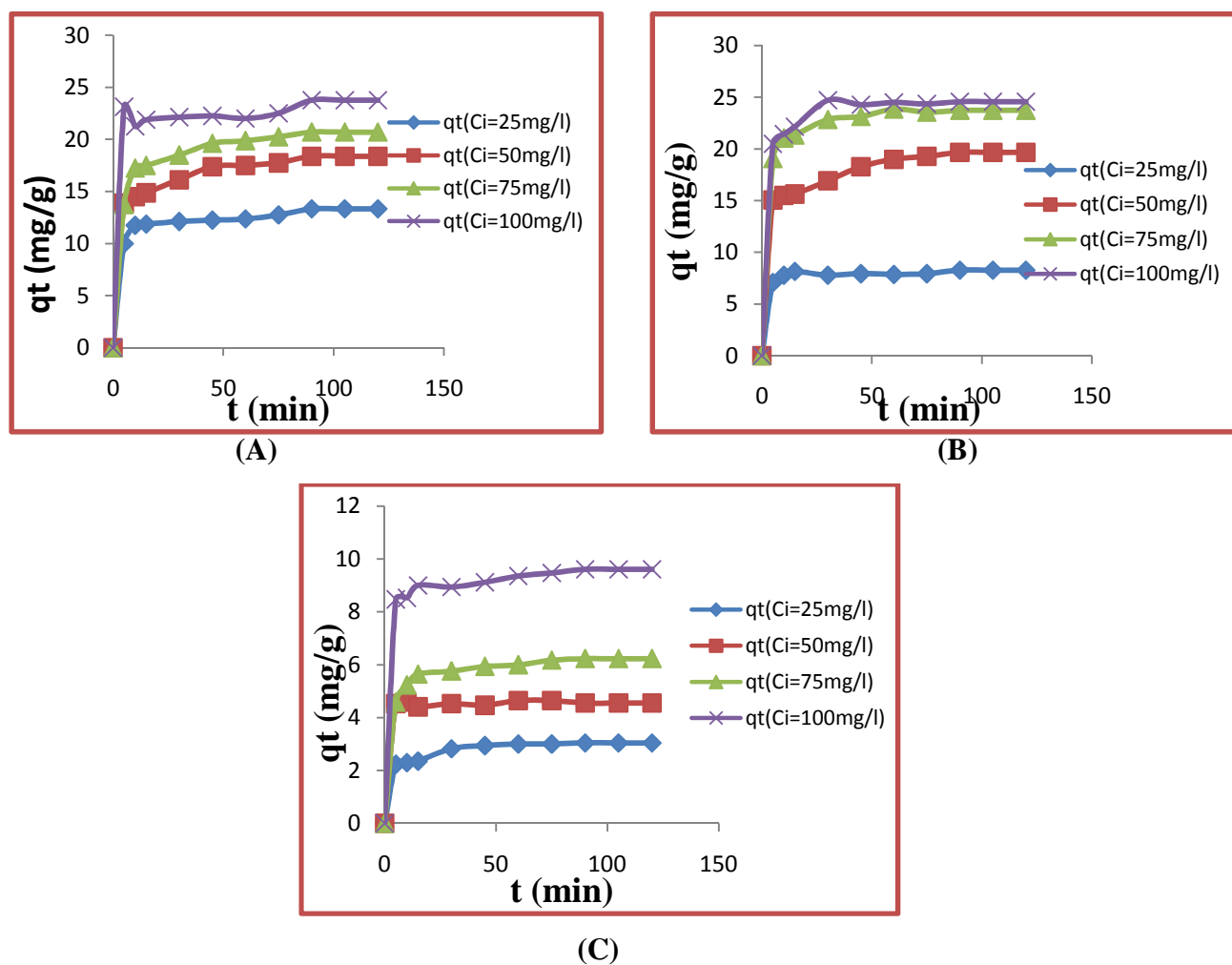


Figure II.2: Evolution de la quantité adsorbée de NET par le charbon actif en fonction de temps de contact a différentes concentrations (A) pH=2, (B) pH=5, (C) pH=8

Partie Expérimentale

Les résultats montrent que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale. Cette augmentation peut s'expliquer par la présence d'un grand nombre de molécules qui vont diffuser vers la surface de l'adsorbant quand la concentration initiale est élevée et donc la rétention devient plus importante [29].

La vitesse d'adsorption est plus rapide pendant les 15 premières minutes, puis ça décélère de plus en plus jusqu'à atteindre un état d'équilibre ; ceci revient à la disponibilité d'un grand nombre de sites actifs sur la surface de charbon actif au début du processus. Celui-ci devient de plus en plus lent jusqu'au temps d'équilibre. Au-delà, on observe un palier qui est dû à la saturation des sites actifs.

L'effet de la concentration initiale du NET sur l'adsorption et son taux d'élimination sont présentés sur les figures suivantes :

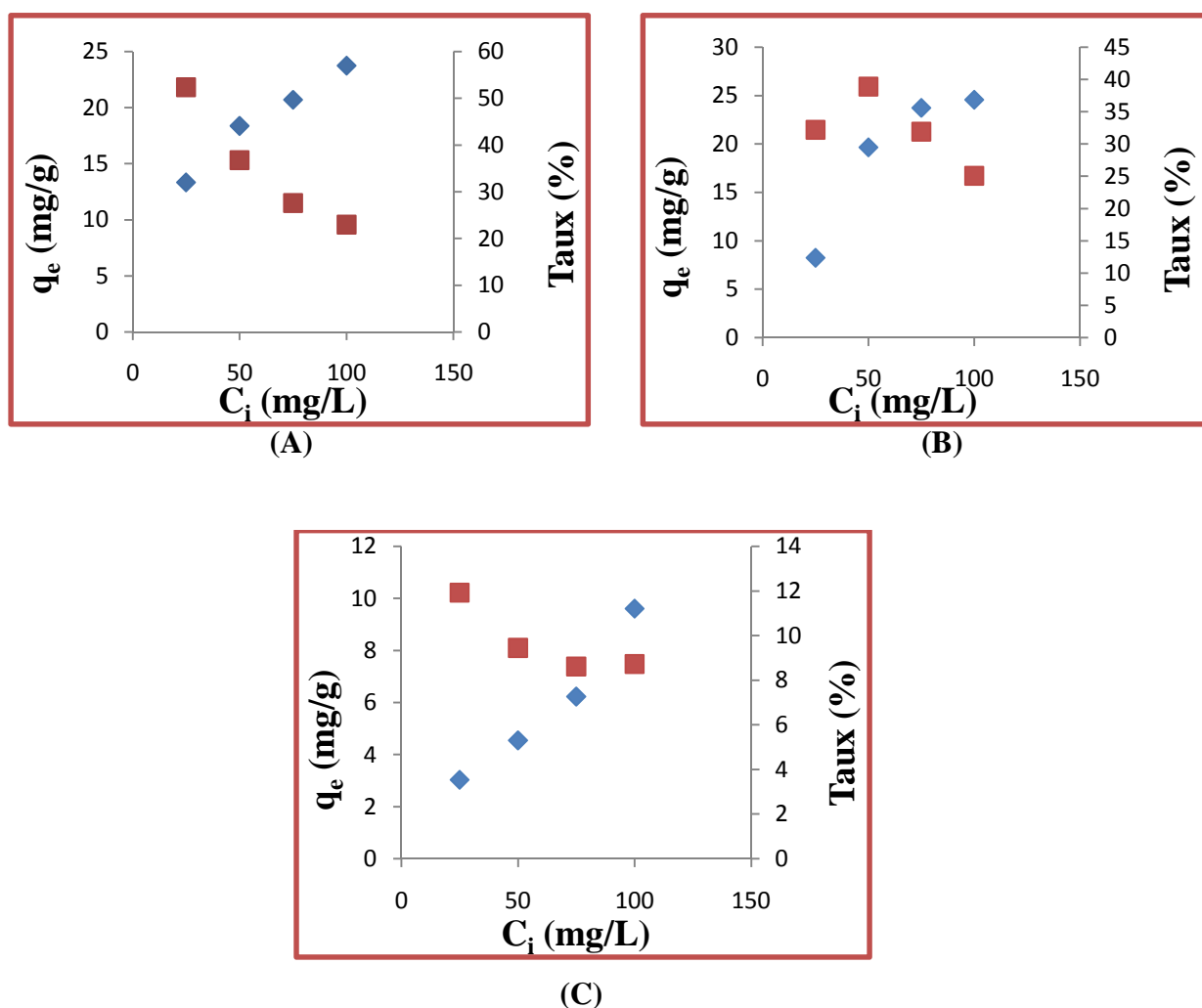


Figure II.3 : Evolution de la quantité équivalente et du taux d'adsorption en fonction de la concentration à l'équilibre (A) pH=2, (B) pH=5, (C) pH=8

Partie Expérimentale

Sur ces figures, on remarque que le taux d'adsorption diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. Cependant, la quantité réelle du NET adsorbée par unité de masse d'adsorption augmente avec la concentration initiale du NET.

- Pour pH=2, le taux d'élimination diminue de 52,33% pour 25 mg/L à 23% pour 100 mg/L et la quantité adsorbée augmente de 13,33 mg/g pour 25 mg/L à 23,75 mg/g pour 100 mg/L.
- Pour pH=5, le taux d'élimination diminue de 32,19% pour 25 mg/L à 25,07% pour 100 mg/L et la quantité adsorbée augmente de 8,26 mg/g pour 25mg/L à 24,57 mg/g pour 100 mg/L.
- Pour pH=8, le taux d'élimination diminue de 11,92% pour 25 mg/L à 8,73% pour 100 mg/L et la quantité adsorbée augmente de 3,04 mg/g pour 25mg/L à 9,61 mg/g pour 100 mg/L.

Ces résultats indiquent que la concentration initiale de NET a une influence sur la capacité d'adsorption du charbon actif.

II.3.2/ Influence du pH :

Le pH est un paramètre qui joue un rôle fondamental dans le processus d'adsorption. Il agit, à la fois, sur la charge de la surface de l'adsorbant, l'état d'ionisation de l'adsorbat, et le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant [30].

L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption du NET par le charbon actif est effectuée à trois pH différents : 2, 5 et 8 et à des concentrations différentes (25, 50, 75 et 100 mg/L). Les autres paramètres sont maintenus constants : 200 ml de solution colorée, vitesse d'agitation = 250 tr/min et température ambiante. Le pH est ajusté par l'ajout d'une solution d'acide chlorhydrique (1M) ou par addition d'une solution de la soude (1M).

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure II.1 dans l'annexe C.

Partie Expérimentale

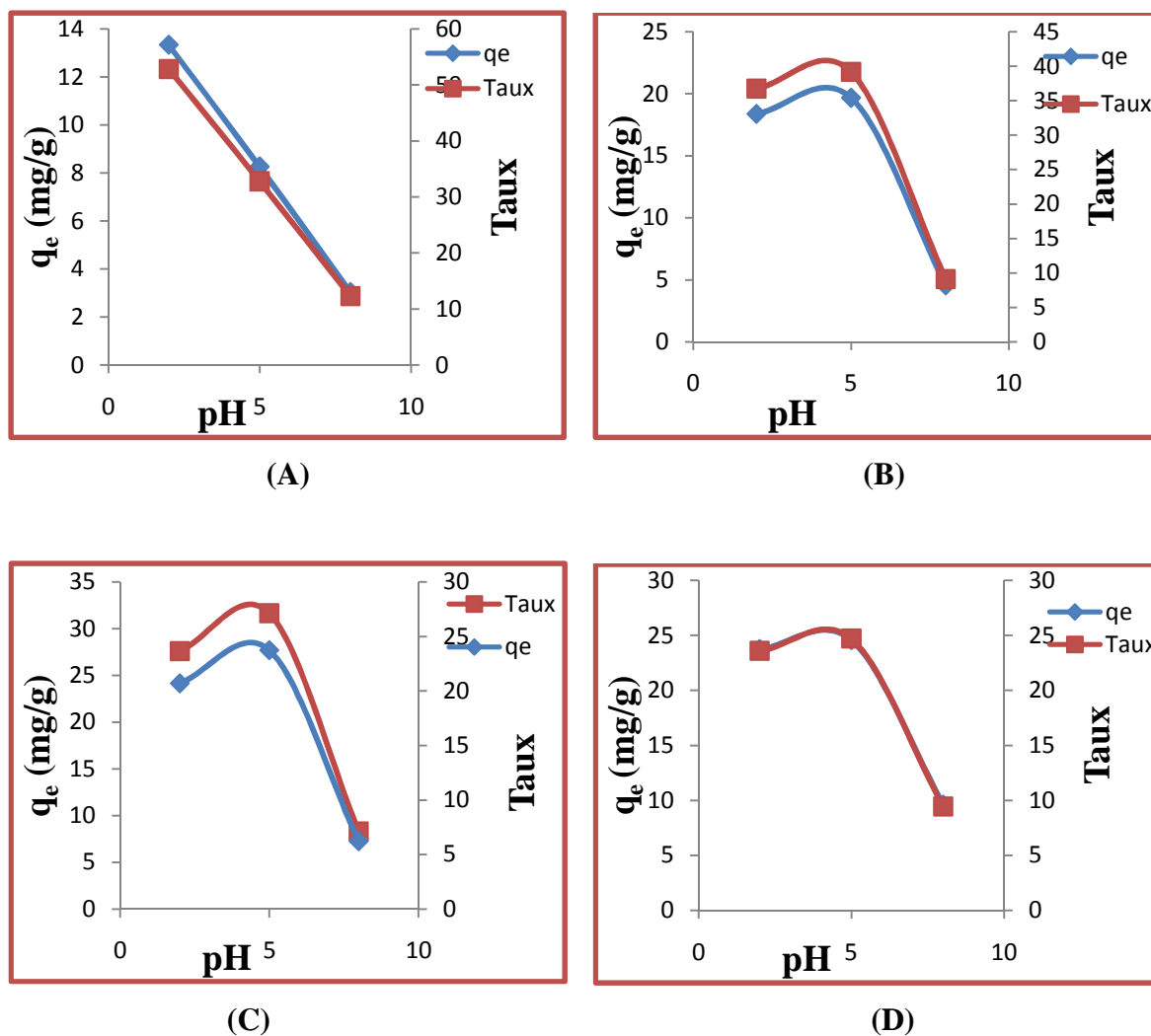


Figure II.4 : Evaluation de la quantité équivalente et du taux d'adsorption en fonction du pH à l'équilibre (A) 25 mg/L, (B) 50 mg/L, (C) 75 mg/L, (D) 100 mg/L

Sur ces figures, on remarque que les courbes passent par un maximum à $\text{pH}=5$, ce qui indique que l'adsorption est favorable en milieu acide.

La variation de la quantité adsorbée en fonction du pH peut s'expliquer par le fait qu'à des pH inférieurs au pH_{pzc} qu'est égal à 6,66, la surface superficielle du charbon actif est positive et les molécules du colorant étant chargées négativement. Cela conduit à l'augmentation des interactions électrostatique entre les charges du charbon actif et celles du colorant, c'est pour cette raison que la quantité adsorbée est plus importante en milieu acide. Mais; elle diminue le milieu devient fortement acide à cause d'une compétition du colorant avec le solvant. Au contraire, si le pH du milieu est supérieur à pH_{pzc} , la surface est chargée négativement et la quantité adsorbée diminue.

Partie Expérimentale

II.3.3/ Influence de la température:

Tous les phénomènes, quels qu'ils soient, dépendent plus ou moins de la température, qui peut affecter l'énergie d'activation et la vitesse de la réaction.

Dans le but d'étudier l'influence de la température sur la décoloration du NET, des essais d'adsorption à différentes températures 20, 30 et 40 °C ont été réalisées dans les conditions suivantes :

On met 0,1 g de l'adsorbant charbon actif dans 200 ml de solution colorée à des concentrations et pH bien déterminés.

On se contentera, ici, de présenter les résultats de cette analyse, uniquement à pH=5, à travers les figures ci-dessous. Pour les autres valeurs de pH, leurs figures seront données en annexe C.

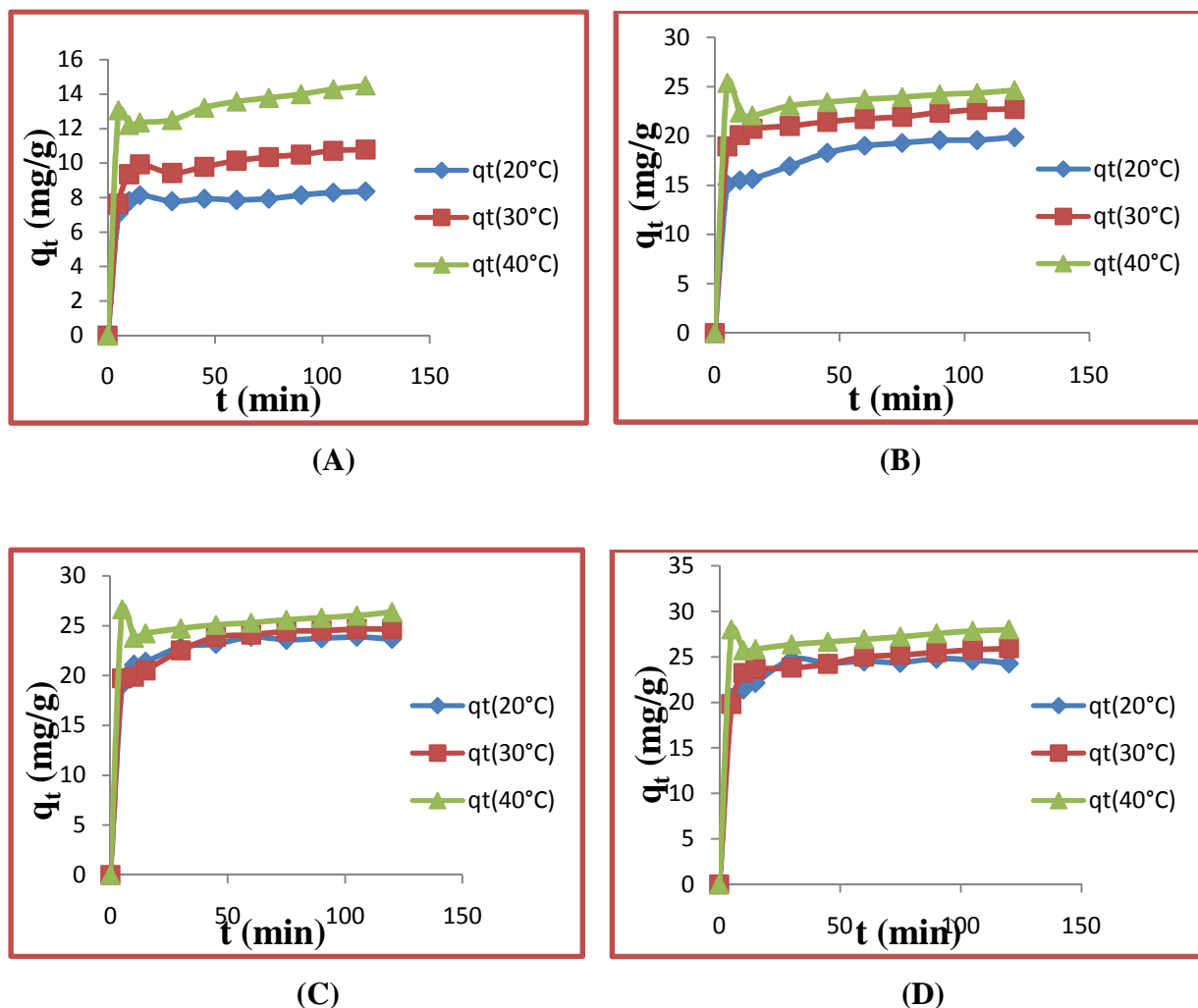


Figure II.5 : Influence de la température sur l'adsorption du NET sur le charbon actif (A) 25 mg/L, (B) 50 mg/L, (C) 75 mg/L, (D) 100 mg/L

Partie Expérimentale

Ces figures montrent que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la température. En effet, l'augmentation de la température conduit à une amélioration de la capacité d'adsorption quels que soit le pH. Ceci se justifie par l'augmentation de la mobilité des molécules du NET, ce qui favorise leur diffusion à l'intérieur des pores du charbon actif.

Elle indique aussi que l'adsorption est endothermique, et qu'il s'agirait d'une chimisorption. L'étude thermodynamique confirmera cette première approche.

II.4/ Isothermes d'adsorption :

II.4.1/ Type d'isotherme :

L'isotherme d'adsorption est réalisée en représentant la quantité de colorant à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre des solutions à pH égale 2, 5, 8 et à température ambiante.

Les figures suivantes montrent que l'isotherme d'adsorption obtenue est de type L quelque soit le pH. Elle indique une adsorption en monocouche avec une faible compétition entre les molécules du solvant et du soluté pour l'occupation des sites actifs [10]. Ces isothermes sont comparées aux modèles donnés dans la classification de Giles.

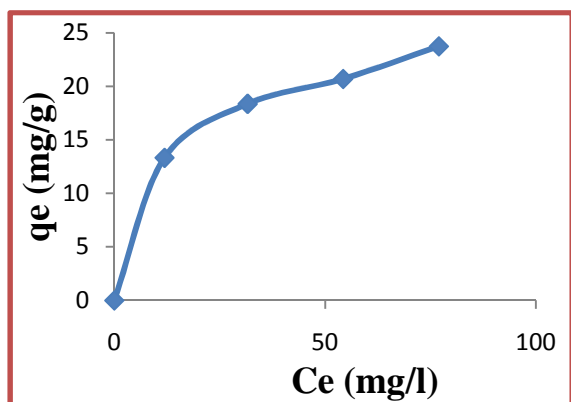


Figure II.6 : Isotherme d'adsorption du colorant NET sur le charbon actif à pH=2

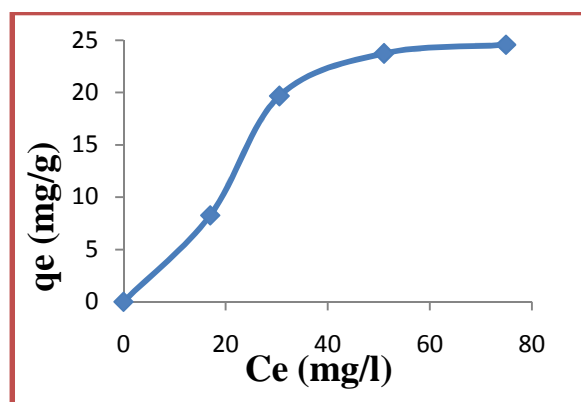


Figure II.7 : Isotherme d'adsorption du colorant NET sur le charbon actif à pH=5

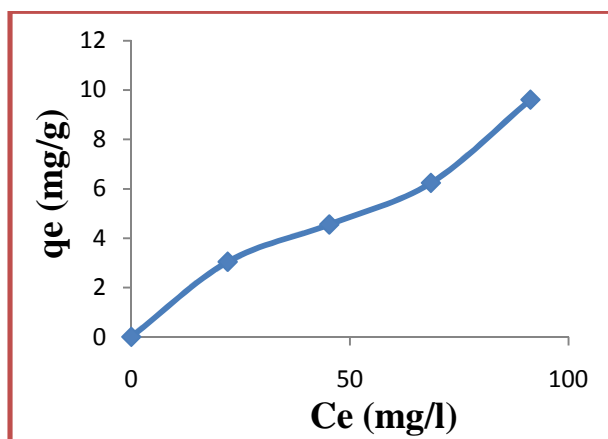


Figure II.8 : Isotherme d'adsorption du colorant NET sur le charbon actif à pH=8

II.4.2/ Modélisation des isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption sont importantes pour désigner le mécanisme d'adsorption, et pour la détermination de la capacité d'adsorption des adsorbats sur l'adsorbant.

Afin de modéliser l'isotherme d'adsorption du NET sur le charbon actif, nous avons utilisé les équations des isothermes : Langmuir, Freundlich, Tempkin et Dubinin-Radushkevich. Les équations de ces modèles sont caractérisées par certaines constantes.

La modélisation des isothermes d'adsorption du NET sur le charbon actif a été réalisée avec la transformation linéaire des modèles déjà cités.

Le modèle de Langmuir a été utilisé pour calculer la capacité d'adsorption (Q_{max}) du NET sur charbon actif, le facteur de séparation R_L ainsi que la constante K_L .

La modélisation par le modèle de Freundlich nous a permis de calculer les constantes (n et K_F).

La simulation par le modèle de Tempkin et le modèle de Dubinin-Radushkevich donne respectivement la valeur de (B_t qu'est une constante liée à la chaleur d'adsorption ; l'énergie d'adsorption E ($\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)).

Les résultats de cette modélisation sont représentés dans l'annexe E. Les valeurs des différents paramètres sont récapitulées dans le tableau suivant :

Tableau II.3 : Représentation des paramètres et erreurs sur les modèles d'isotherme étudiés

Modèles	Langmuir					Freundlich				Tempkin				Dubini-Radushkrvich				
Paramètres	$q_{\max}(\text{mg/g})$	$K_L(\text{L/mg})$	$R_L(\text{L/mg})$	R^2	$\Delta(\%)$	n	K_F	R^2	$\Delta(\%)$	$B_T(\text{J/mol})$	K_T	R^2	$\Delta(\%)$	$q_{\max}(\text{mg/g})$	B_{D-R}	$E(\text{KJ/mol})$	R^2	$\Delta(\%)$
pH=2	27,473	0,069	0,127-0,368	0,991	4,2405	3,310	6,431	0,994	1,436	5,372	0,978	0,988	1,707	30,976	1E-06	0,707	0,969	11,159
pH=5	49,505	0,015	0,396-0,724	0,669	14,716	1,384	1,278	0,829	17,025	10,995	0,151	0,891	13,368	27,137	6E-05	0,091	0,995	2,592
pH=8	29,412	0,005	0,688-0,898	0,413	11,001	1,299	0,264	0,952	9,057	4,211	0,080	0,850	17,019	7,537	8E-05	0,0791	0,755	17,465

Partie Expérimentale

Pour le modèle de Langmuir, on constate que les valeurs de R_L appartiennent au domaine de validité ($0 < R_L < 1$), ce qui indique que l'adsorption est favorable. La constante K_L , très faible, nous informe d'une faible affinité du NET par rapport au charbon actif.

Selon le modèle de Freundlich, les valeurs de n_F sont supérieures à 1, donc le procédé étudié est de type physique. Il y a lieu de noter que K_F est supérieure à 0 ce qui montre que l'adsorbant a une grande capacité d'adsorption.

Les figures qui suivent représentent les courbes théoriques des quatre modèles étudiés superposées sur les points expérimentaux.

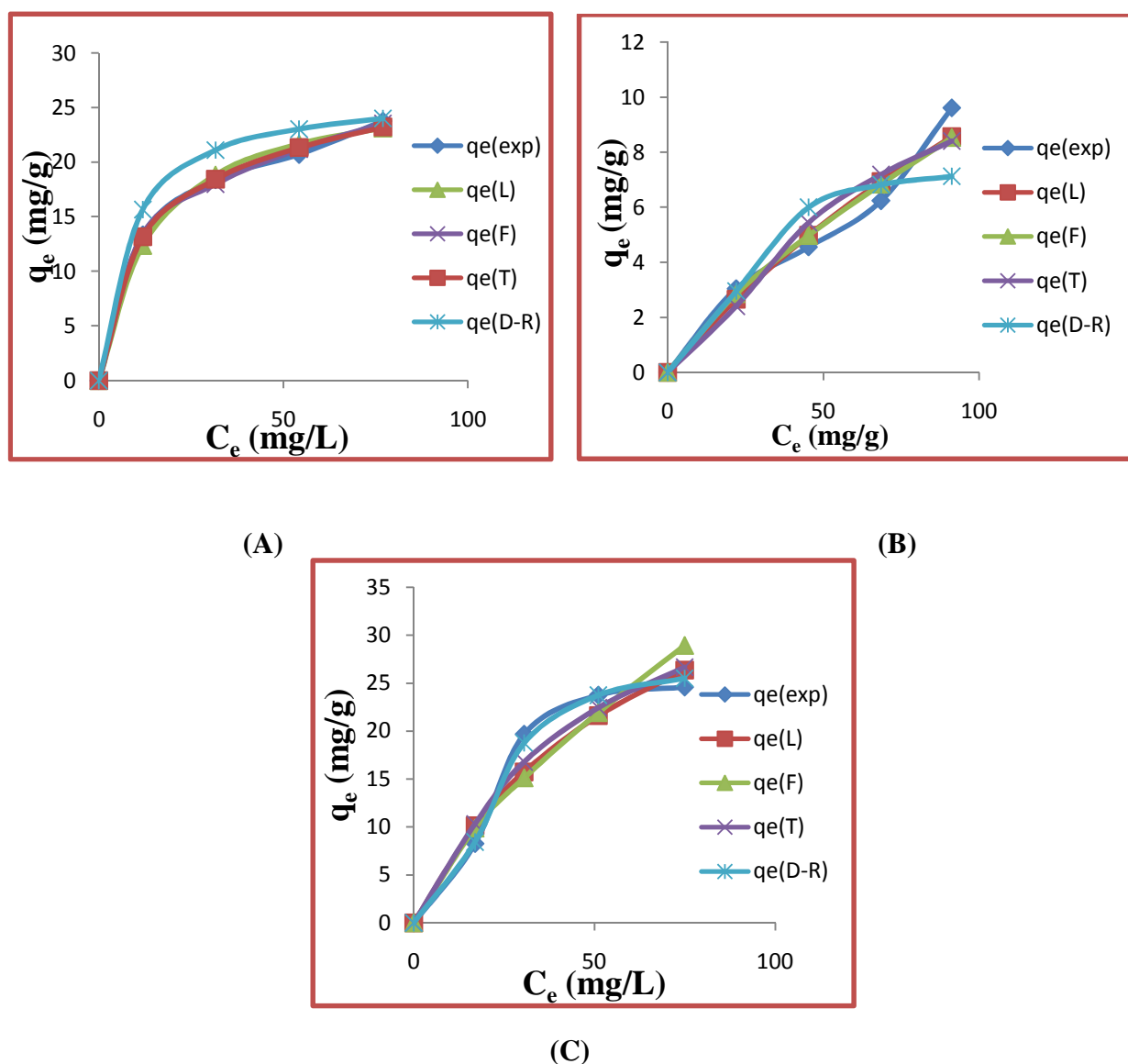


Figure II.9 : Comparaison des quatre modèles d'isotherme d'adsorption du NET sur le charbon actif avec celle obtenue expérimentalement (A) pH=2, (B) pH=8, (C) pH=5

Partie Expérimentale

D'après les résultats obtenus, on constate que la plus part des modèle décrivent le procédé, cependant le modèle de Freundlich le simule mieux car il assure une faible ARE% erreur relative moyenne et cela pour pH (2 et 8). Pour pH=5, le modèle de Dubinin-Radushkevich est plus convenable.

II.5/ Les modèles cinétiques :

Différents modèles de cinétiques ont été utilisés pour l'évaluation du mécanisme de la cinétique d'adsorption.

La modélisation cinétique de l'élimination du NET a été réalisée selon les trois modèles suivants :

II.5.1/ Cinétique du pseudo-premier ordre :

A partir de la forme linéaire, en trace la courbe $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps pour déterminer les différents paramètres de ce modèle.

Les résultats obtenus pour différents pH et concentrations sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau II.4 : Représentation des paramètres du modèle cinétique pseudo-premier ordre

pH	C_0 (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,th}$ (mg/g)	K_1	R^2
2	25	13,333	3,942	0,028	0,626
	50	18,375	7,485	0,037	0,852
	75	20,708	8,691	0,042	0,88
	100	23,75	3,259	0,015	0,146
5	25	8,262	1,096	0,022	0,225
	50	19,667	9,015	0,043	0,909
	75	23,738	7,499	0,056	0,865
	100	24,571	7,897	0,063	0,845
8	25	3,039	1,493	0,056	0,935
	50	4,553	2,864	0,055	0,218
	75	6,235	2,755	0,063	0,895
	100	9,608	2,349	0,039	0,723

Partie Expérimentale

D'après les résultats obtenus, les tracés ne sont pas linéaires, les valeurs de coefficients de corrélation R^2 généralement faibles quelque soit le pH, ainsi que l'écart entre $q_e(\text{exp})$ et $q_e(\text{th})$ est très importantes. On peut dire que l'adsorption du NET sur le charbon actif ne suit pas le modèle de premier ordre.

II.5.2/ Modèle cinétique de pseudo-seconde ordre :

La modélisation de l'adsorption du NET sur le charbon actif a été réalisée par la représentation linéaire de $t/q_t=f(t)$. Les valeurs des paramètres sont représentées dans le tableau ci dessous :

Tableau II.5 : Représentation des paramètres du modèle cinétique pseudo-second ordre

pH	C_0 (mg/l)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,th}$ (mg/lg)	K_2	ARE%	$\Delta q\%$	R^2	h(mg/g. min)
2	25	13,333	13,441	0,032	1,956	0,79	0,9982	5,719
	50	18,375	18,692	0,019	1,419	0,57	0,9988	6,742
	75	20,708	21,097	0,019	1,259	0,5	0,9993	8,019
	100	23,75	23,981	0,021	1,098	0,44	0,9982	12,014
5	25	8,262	8,264	0,099	2,478	1,12	0,9992	6,730
	50	19,667	20,121	0,017	1,041	0,47	0,9987	6,385
	75	23,738	23,981	0,037	0,862	0,39	0,9998	20,584
	100	24,571	24,691	0,046	0,833	0,37	0,9998	27,470
8	25	3,039	3,107	0,128	1,971	0,18	0,9992	1,183
	50	4,553	4,570	2,705	1,315	0,12	0,9998	56,496
	75	6,235	6,317	0,085	0,960	0,09	0,9996	3,292
	100	9,608	9,681	0,078	0,623	0,058	0,9996	7,247

Pour le calcul de l'erreur absolue (ARE%) et l'écart-type normalisé ($\Delta q\%$) en utilisant les équations suivantes :

$$ARE\% = \frac{100}{n} * \frac{\sum(q_{exp} - q_{th})}{q_{exp}}$$

$$\Delta q\% = \frac{100}{n-1} \Sigma (q_{exp} - q_{cal})^2 / q_{exp}$$

Les résultats obtenus montrent que le modèle pseudo-second ordre est le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption. Il représente des facteurs de corrélation élevés et les quantités adsorbées calculées ($q_{e,th}$) sont proches des quantités expérimentales ($q_{e,exp}$) comme le confirme les faibles valeurs de $\Delta q\%$.

Après avoir déterminé K_2 et q_e , nous avons pu calculer la vitesse initiale d'adsorption h (mg/g.min) à partir de l'équation suivante : $h = K_2 \cdot q_e^2$

On remarque que la vitesse initiale augmente avec l'augmentation de la concentration cela signifie que la cinétique est rapide à l'état initiale et les interactions entre l'adsorbé et l'adsorbant sont de type électrostatique et que le processus est de nature physisorption.

II.5.3/ Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire :

L'application de la forme linéaire du modèle cinétique intra particulaire permet de tracer la courbe $q_t = f(t)^{1/2}$. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant :

Partie Expérimentale

Tableau II.6 : Représentation des paramètres du modèle cinétique diffusion interne ou intra particulière

pH	C_0 (mg/l)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,th}$ (mg/g)	$\Delta q\%$	K_{int1}	C'_1	R^2	K_{int2}	C'_2	R^2	ARE%
2	25	13,333	13,283	0,045	0,1353	11,346	0,991	0,2348	10,878	0,632	0,46
	50	18,375	18,321	0,033	0,7146	12,221	0,972	0,2515	15,744	0,6315	0,33
	75	20,708	20,669	0,029	0,6197	15,208	0,98	0,1845	18,779	0,6315	0,3
	100	23,75	23,644	0,025	0,1513	21,084	0,549	0,5031	18,489	0,6315	0,26
5	25	8,262	8,208	0,01	0,660	5,626	0,987	0,097	7,215	0,806	0,29
	50	19,667	19,659	0,004	0,570	13,68	0,953	0,322	16,36	0,864	0,12
	75	23,738	23,724	0,003	0,6176	19,126	0,971	0,0671	23,037	0,631	0,1
	100	24,571	24,545	0,003	1,309	17,36	0,983	0,063	23,90	0,649	0,097
8	25	3,039	3,026	0,002	0,22	1,639	0,957	0,014	2,88	0,631	0,25
	50	4,553	5,328	0,0019	0,049	4,221	0,669	0,037	4,949	0,631	0,16
	75	6,235	6,229	0,0014	0,023	4,922	0,855	0,0237	5,987	0,631	0,12
	100	9,608	9,595	0,0009	0,1394	8,2363	0,780	0,0552	9,030	0,631	0,07

On remarque que les coefficients de corrélation sont proches de 1 est les erreurs sont faibles.

D'après les courbes obtenues, on remarque que le processus d'adsorption du NET sur le charbon actif se déroule en trois étapes. La première est représentée par une droite qui passe par l'origine et qui croît d'une manière très rapide, elle est due à la diffusion des molécules de NET de la solution vers la phase liquide situé au voisinage de la surface externe du charbon.

Partie Expérimentale

La deuxième étape correspond à la diffusion de l'adsorbat à travers le film de liquide qui entoure le grain de charbon. La troisième étape représente l'équilibre d'adsorption où a lieu la diffusion des molécules du NET vers les pores. C'est l'étape déterminante dans le processus car elle est la plus lente, et cela est confirmé par la comparaison des constantes de diffusion ($K_{\text{int } 2} < K_{\text{int } 1}$).

II.6/ L'étude thermodynamique :

L'étude thermodynamique est représentée par le tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$. Ce tracé nous permet de déterminer l'enthalpie libre ΔH^0 qui nous renseigne sur la nature du processus d'adsorption (exothermique ou endothermique) ainsi que l'entropie ΔS^0 .

Les paramètres thermodynamiques sont regroupés dans les tableaux suivants :

Tableau II.7 : Représentation des paramètres thermodynamique

	pH=2				pH=5				pH=8			
C_0 (mg/L)	25	50	75	100	25	50	75	100	25	50	75	100
ΔH^0 (KJ. mol ⁻¹)	66,845	18,361	11,268	7,018	37,883	14,425	5,071	6,190	21,936	25,710	30,927	16,194
ΔS^0 (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	228,336	58,359	30,438	14,149	123,047	45,699	10,910	11,779	58,668	68,619	85,983	36,582
ΔG^0 (KJ.mol ⁻¹)	-0,058 (293K)	1,262 (293K)	2,349 (293K)	2,872 (293K)	1,829 (293K)	1,035 (293K)	1,874 (293K)	2,739 (293K)	4,746 (293K)	5,605 (293K)	5,734 (293K)	5,476 (293K)
	-2,341 (303K)	0,679 (303K)	2,045 (303K)	2,731 (303K)	0,599 (303K)	0,578 (303K)	1,765 (303K)	2,621 (303K)	4,159 (303K)	4,981 (303K)	4,874 (303K)	5,109 (303K)
	-4,625 (313K)	0,095 (313K)	1,741 (313K)	2,589 (313K)	-0,631 (313K)	0,121 (313K)	1,656 (313K)	2,503 (313K)	3,573 (313K)	4,458 (313K)	4,011 (313K)	4,744 (313K)

Selon les résultats représentés dans le tableau précédent on constate que les valeurs de l'enthalpie sont inférieures à 80 KJ/mol quelque soit le pH, ce qui prouve que le processus est endothermique et de nature physisorption.

Les valeurs de l'entropie sont positives et diminuent avec l'augmentation de la quantité adsorbée et cela montre que l'adsorption du NET sur le charbon actif se fait avec une augmentation de l'ordre à l'interface soluté/adsorbant.

Les valeurs positives de ΔG^0 montrent que ce processus est de nature non spontané, les interactions sont difficiles à faire sauf à pH=2, à faible concentration.

Conclusion générale

Le travail réalisé dans ce mémoire s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux usées. Il a eu pour objectif d'étudier l'adsorption d'un colorant synthétique (NET), toxique et faiblement biodégradable, sur du charbon actif en grain.

Les résultats de la caractérisation physico-chimique indiquent que le charbon actif utilisé est riche en carbone, vu son taux de cendre faible, et il est microporeux.

L'étude de la cinétique en fonction de la concentration initiale du NET, du pH et de la température a montré que :

- L'équilibre d'adsorption est atteint pendant les 15 premières minutes de temps de contact adsorbant/adsorbat ;
- La quantité de colorant adsorbée par le charbon actif augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant ;
- L'adsorption du NET est plus favorable à pH=5.

Les isothermes d'adsorption du NET sur le charbon actif sont de type L quelque soit le pH.

Les isothermes d'adsorption pour des pH égal à 2 et 8 sont simulées très correctement par le modèle de Freundlich et par le modèle de Dubnin-Radushkevich pour un pH égal à 5.

La modélisation des résultats par les équations cinétiques montre que le modèle de pseudo-second ordre est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption et la diffusion intra particulaire est l'étape limitante.

L'étude thermodynamique indique que le processus est endothermique et non spontané, et de nature physique.

Références bibliographiques

- [1] D.Gaujou ; « La pollution des milieux aquatiques : aide-mémoire » ; 2^{ème} Edition ; Lavoisier ; 1995.
- [2] G.Grosclaude ; « L'eau usages et polluants » ; Institut National de la Recherche Agronomique, 147, rue de l'Université 75338 Paris Cedex 07 ; 1999.
- [3] Encyclopédie UNIVERSALIS ; « Les colorants » ; 2003.
- [4] C.Guillard, H.Lachheb, A.Houas, M.Ksibi, E.Elaloui, J.M.Herrmann ; « Influence of chemical structure of dyes, of phénol and of inorganic salts on thier photocatalytic degradation by TiO_2 comparison of the efficiency of powder and supported TiO_2 » ; J.Photochem. Photobiol. A Chem ; Volume 158 ; 2003 ; page : 27-36.
- [5] N. Barka ; «L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO_2 supporté » ; Thèse Université Ibn Zohr Agadir ; 2008 ; page : 40-64.
- [6] H.Ben Mansour, O.Boughzala, D.Dridi, D.Barillier, L.Chekir-Ghedira, R.Mosrati ; « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement » ; Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science ; Volume 24 ; N°3 ; 2011 ; page : 209-238.
- [7] J.Shore ; « Colorant and auxiliaries » ; Organic Chemistry and Application Properties ; Volume 1-Colorants ; BTTG-Shirley ; Society of dyers and colourists ; Angleterre ; 1990.
- [8] J.M.Herrmann, H.Courbon, P.Pichat ; « Regioselective isotopic exchange between propane and deuterium over illuminated Pt TiO_2 catalyst below room temperature » ; Journal of Catalysis ; Volume 108 ; 1987 ; page : 426-432.
- [9] S.Papic, N.Koprivanac, A.L.C.Bozic ; « Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant » ; Color.Technol ; Volume 116 ; 2000 ;page : 352-358.
- [10] A.Tahar, J.M.Choubert, P.Molle et M.Coquery ; « Matériaux adsorbants pour la rétention et le traitement de substances pharmaceutiques et phytosanitaires – Caractéristiques et éléments de choix » ; Rapport bibliographique ; Cemagref ; 2010 ; page 14.
- [11] E.ERRAIS ; « Réactivité de surface d'argiles naturelles, étude de l'adsorption de colorants anioniques » ; Mémoire de doctorat, Université de Strasbourg ; 2011.

- [12] Kabata.A, Pendias.H ; « Trace elements in soils and plants » ; C.R.C. Press ; 2nd edition ; 1992.
- [13] W.J.Weber, B.M.Van Vliet ; « Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phases » ; I.I.H.Suffet and M.J.Mc Guire ; Ann Arbor Science Publishers, Mich ; 1980 ; page : 15.
- [14] T.Sato, R.Ruch ; « Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption » ; Marcel Dekker ; Surfactant Science Series. New York ; 1980 ; Volume 32 ; Chapitre I.
- [15] G.Mahuzier, M.Hamon, P.Prognon, D.Ferrier ; Chimie Analytique : Tome 2 : « Méthodes de séparation » ; Elsevier/Masson ; 3^{ème} édition ; 1999.
- [16] I.Langmuir ; « The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum », Journal of Am. Chem. Soc. 40 ; 1918.
- [17] H.Frendlich, S.Hatfield ; « Colloid and capillary chemistry » ; London : Methuen and Co ; Print book ; 1926 ; page : 797-798.
- [18] A.Altinisik, E.Gur, Y.Seki ; « A Natural Sorbent, Luffa Cylindrica for the Removal of a Model Basique Day » ; Journal of Hazardous Materials ; Volume 179 ; 2010 ; page : 658-664.
- [19] E.L.Cochrane et al ; « A comparaison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media » ; Journal of hazardous materials ; Volume 137 ; 2006 ; page : 198-206.
- [20] Y.S.Ho, G.McKay ; « Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes » ; Process Biochemistry ; Volume 34 ; N°5 ; 1999 ; page : 451.
- [21] D.M.Nevskaia, A.Santianes, V.Munoz, Guerrero-Ruizi ; « Interaction of Aqueous Solution of Phenol with Commercial Activated Carbons : An Adsorption and Kinetic Study Carbon » ; Elsevier Science ; Volume 37 ; N°7 ; 1999 ; page : 1065-1074.
- [22] J.R.Weber, J.C.Morris ; « Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution » ; Journal of Sanitary Engineering Division ; American Society Civil Engineering ; Volume 89 (SA2) ; 1963 ; page 31.
- [23] S.F.Bailey, T.J.Olin, M.Bricka, D.D.Adrian ; « A review of potentially low cost adsorption for heavy metals » ; Water Research ; Volume 33 ; 1999 ; page : 2469-2479.
- [24] F.Edlin ; « L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie » ; Liège : Cebedoc, Paris : Techniques et documents ; 1996.
- [25] F.Stuber, J.Font, A.Fortuny, C.Bengoa, A.Eftaxias, A.Fabregat ; « Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants in wastewater » ; Kluwer Academic Publishers-Plenum Publishers ; Volume 33 ; N°1-4 ; 2005.

- [26] F.Rodriguez-Reinoso, M.Molina-Sabio ; « Textural and chemical characterization of microporous carbons » ; Advances in Colloid and Interface Science ; Volume 76-77 ; 1998.
- [27] S.Bouranene ; « Le Charbon Actif » ; document HYDROSID, Société Algérienne de Traitement des eaux ; Annaba. Algérie ; 2002.
- [28] J.Bernard, F.Berne, Degrémont ; « Mémento technique de l'eau » ; Reuil-Malmaison : Degrémont ; Print book : Français ; 9^{ème} édition ; 1989.
- [29] B.Karagozoglou, M.Tasdemir, E.Demirbas et M.Kobyas ; «The adsorption of basic dye (AstrazonLue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies» ; Journal of Hazard Mater ; Volume 147 ; 2007 ; page : 297- 306.
- [30] B.K.Nandi, A.Goswami, M.K.Purkait ; «Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin » ; Journal of Hazard Mater ; Volume 161; 2009; page: 387-395.

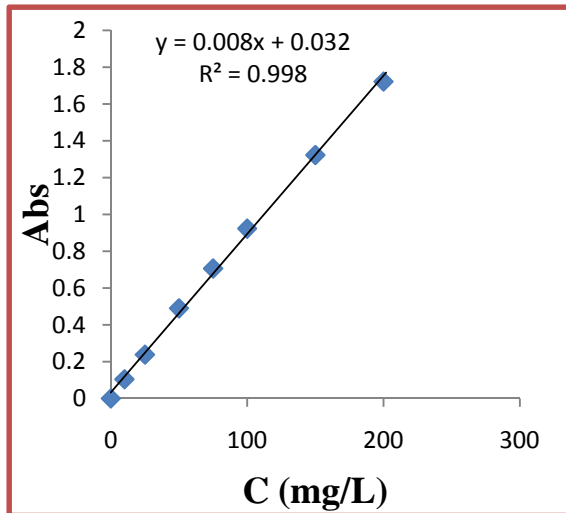


Figure 1 : Courbe d'étalonnage pH=2

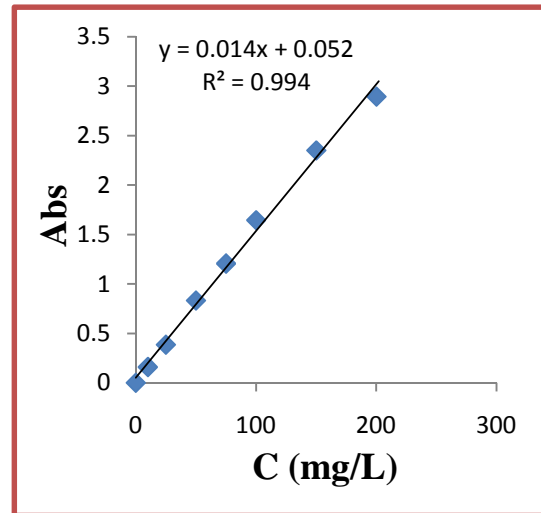


Figure 2 : Courbe d'étalonnage pH=5

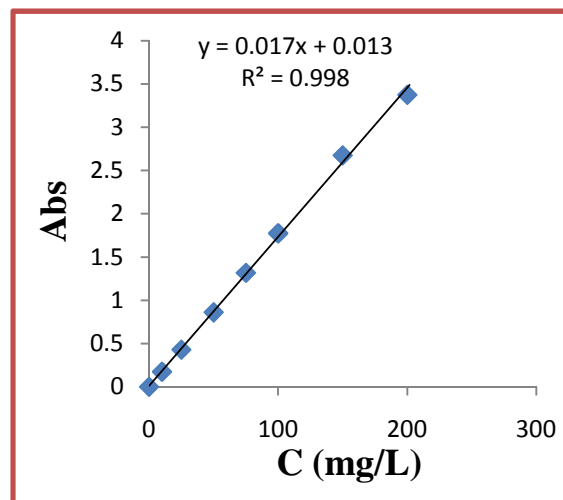


Figure 3 : Courbe d'étalonnage pH=8

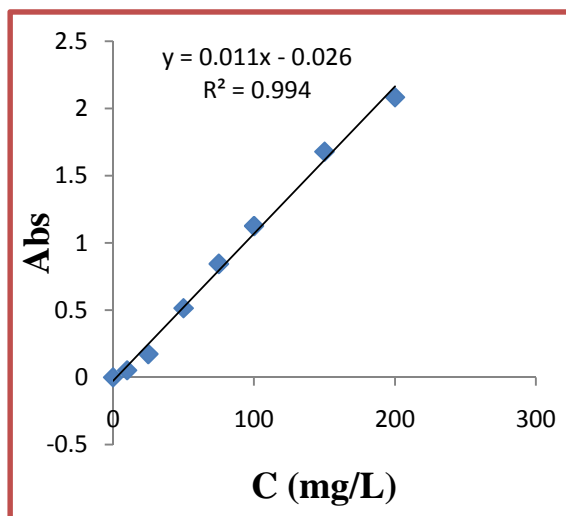


Figure 4 : Courbe d'étalonnage de bleu méthylène

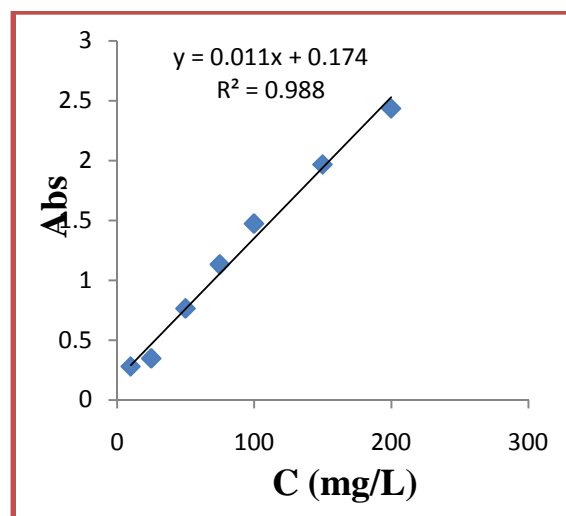


Figure 5 : Courbe d'étalonnage de phénol

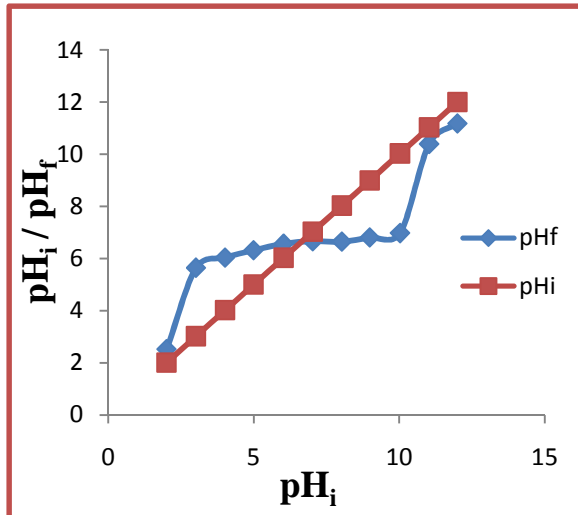


Figure II.1 : Détermination du point isoélectrique du charbon actif

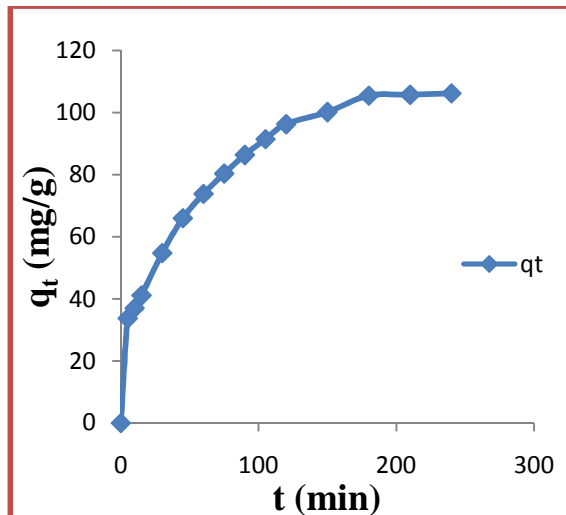


Figure II.2 : Représentation de la quantité adsorbée du phénol en fonction du temps

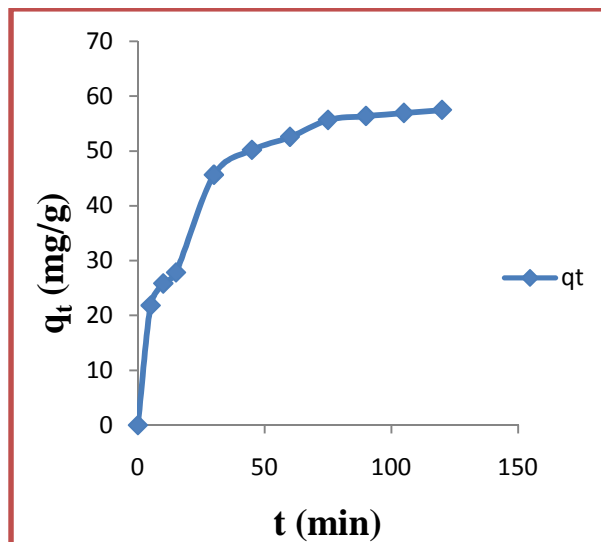
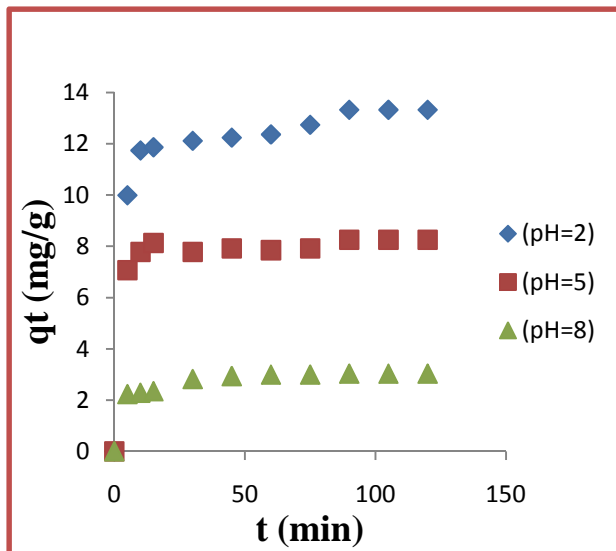
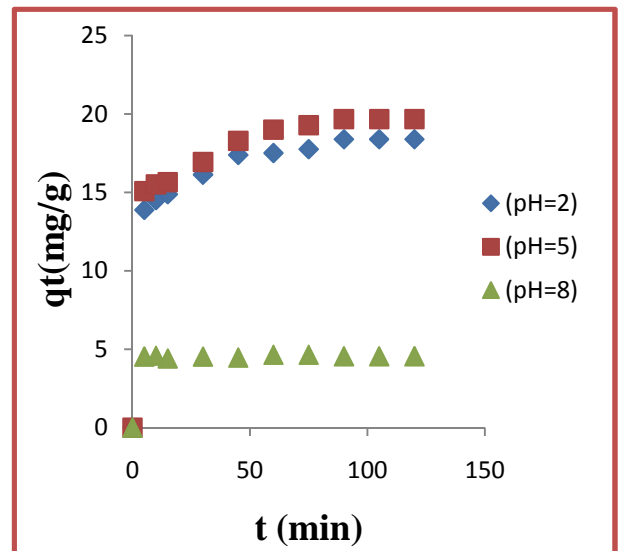


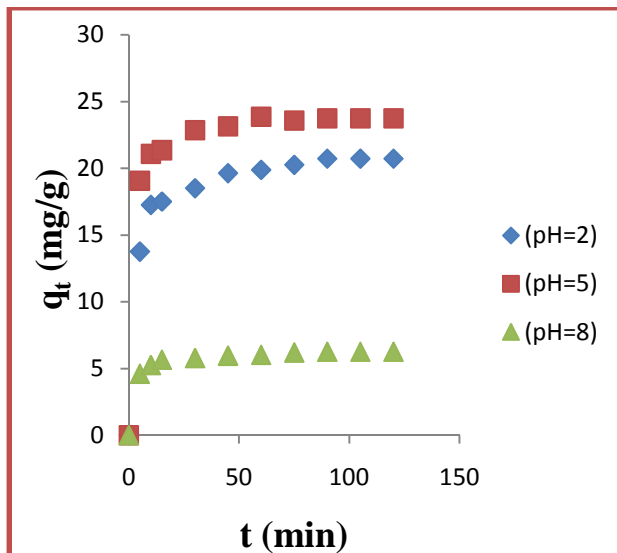
Figure II.3 : Représentation de la quantité adsorbée du bleu de méthylène en fonction du temps



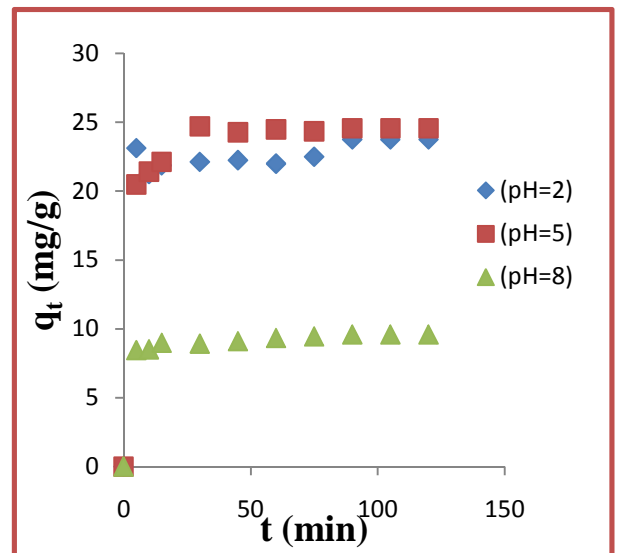
(A)



(B)

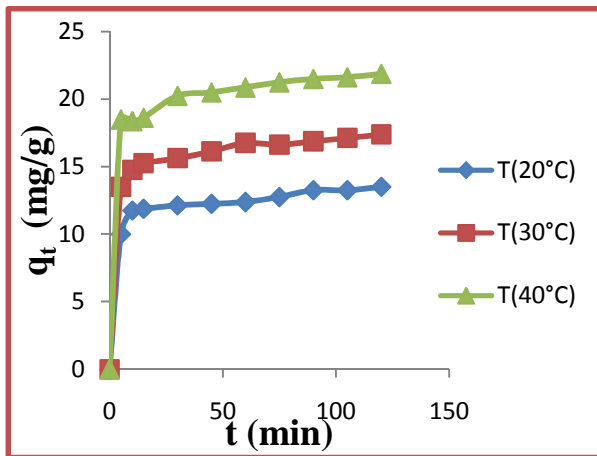


(C)

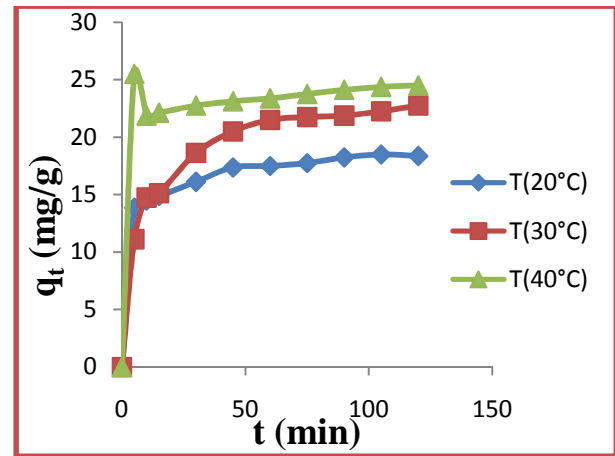


(D)

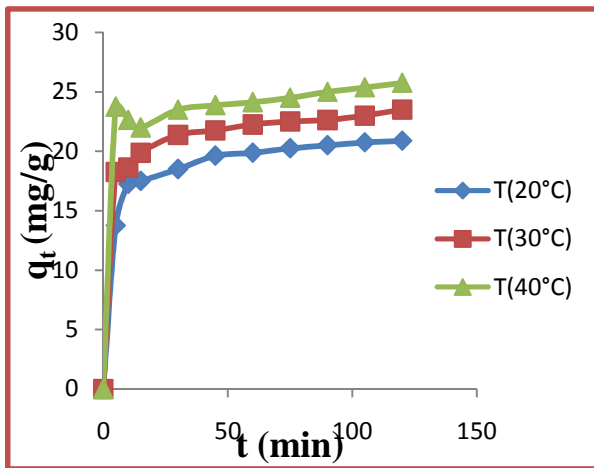
Figure II.1 : Influence du pH sur l'adsorption du NET par le charbon actif (A) 25mg/L, (B) 50 mg/L, (C) 75 mg/L, (D) 100mg/L



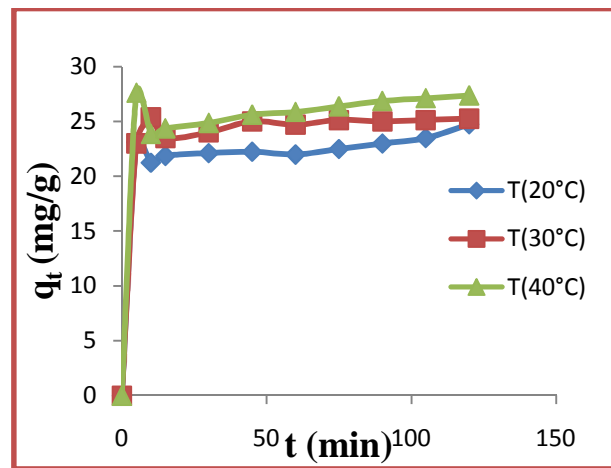
(A)



(B)

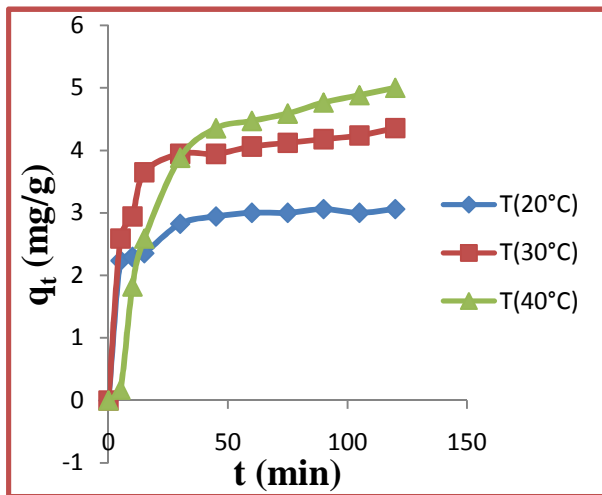


(C)

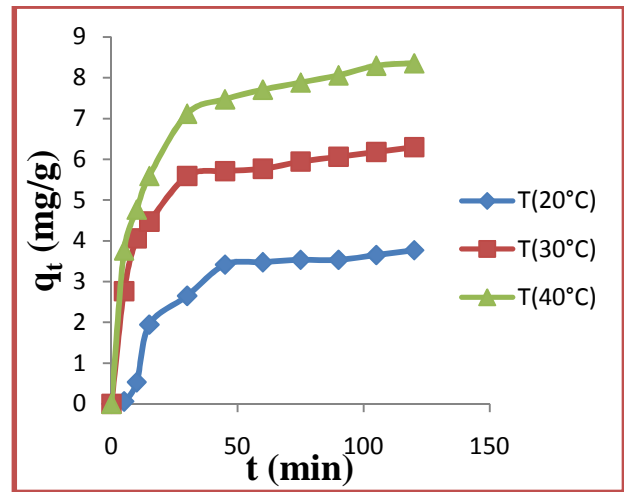


(D)

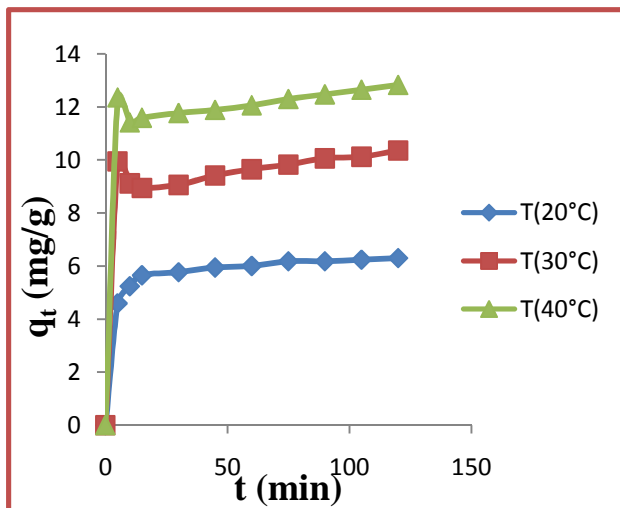
Figure II.5 : Influence de la température sur l'adsorption du NET sur le charbon actif pour pH=2 (A) 25 mg/L, (B) 50 mg/L, (C) 75 mg/L, (D) 100 mg/L



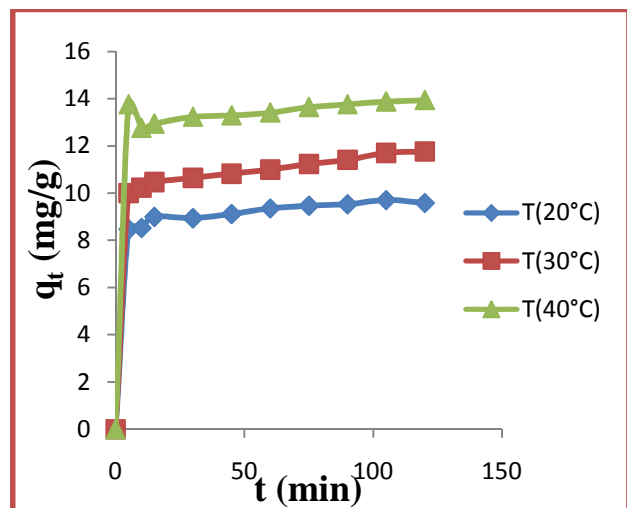
(A)



(B)



(C)



(D)

Figure II.7 : Influence de la température sur l'adsorption du NET sur le charbon actif pour le pH=8 (A) 25 mg/L, (B) 50 mg/L, (C) 75 mg/L, (D) 100 mg/L

- Pour pH=2

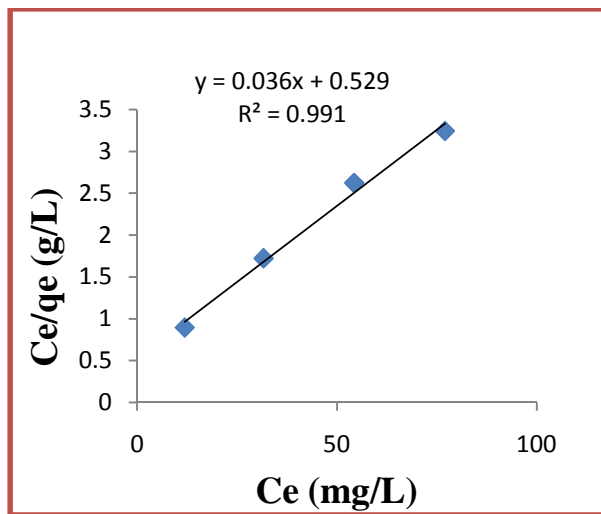


Figure 1 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir

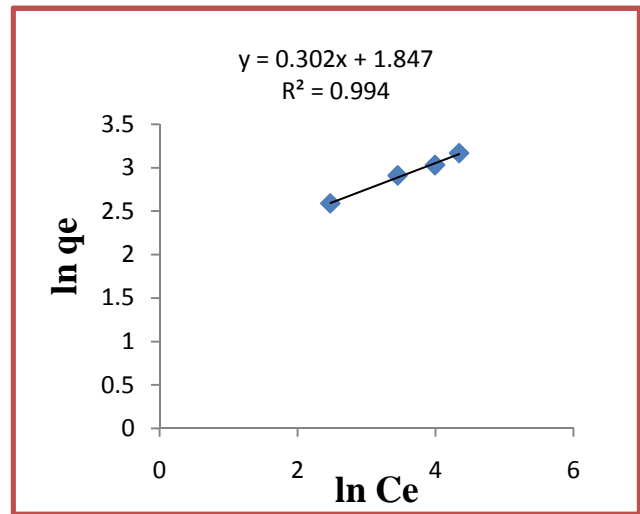


Figure 2 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich

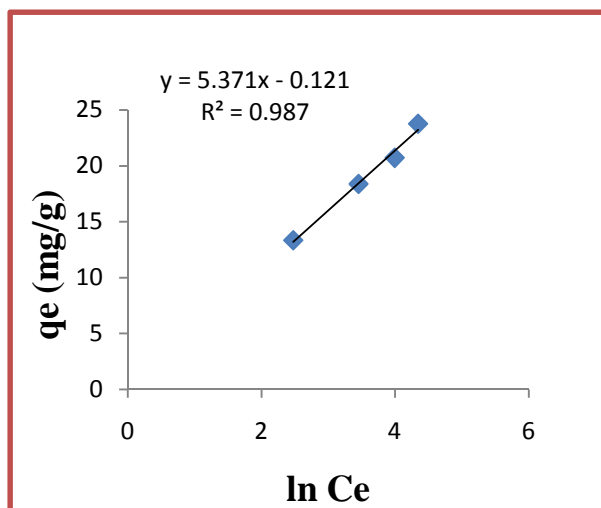


Figure 3 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Tempkin

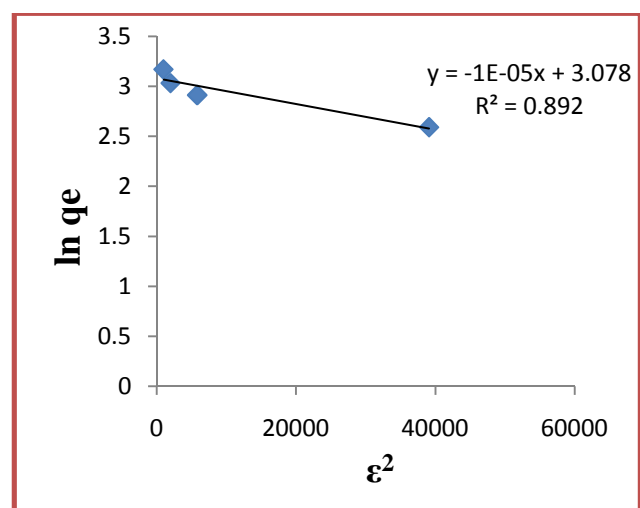


Figure 4 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Dubinin-Radushkevich

- Pour pH=5

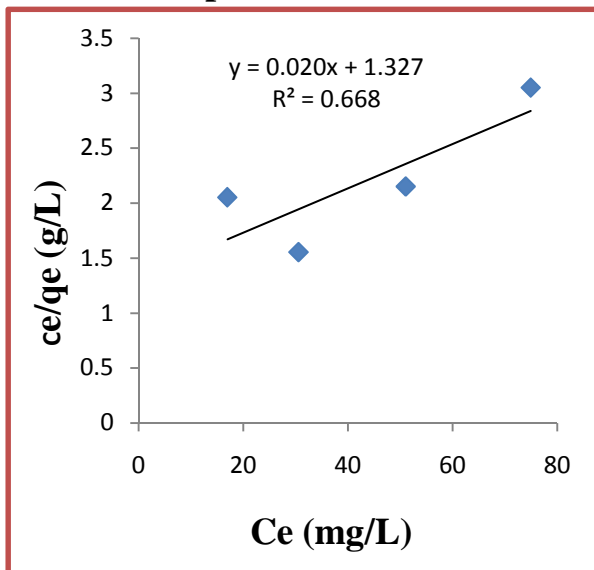


Figure 1 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir

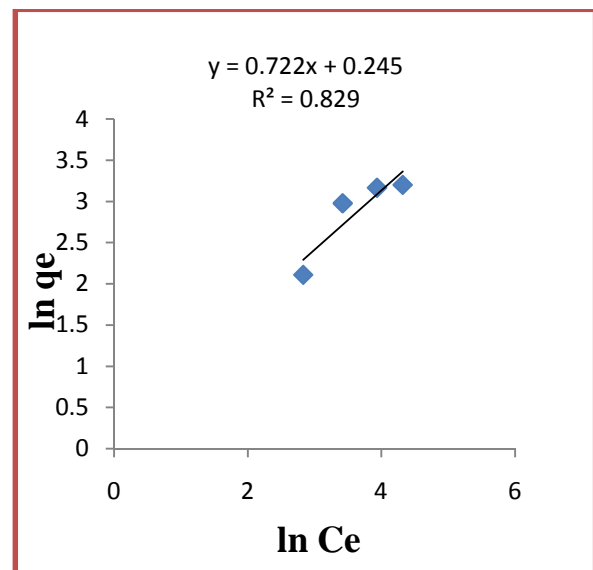


Figure 2 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich

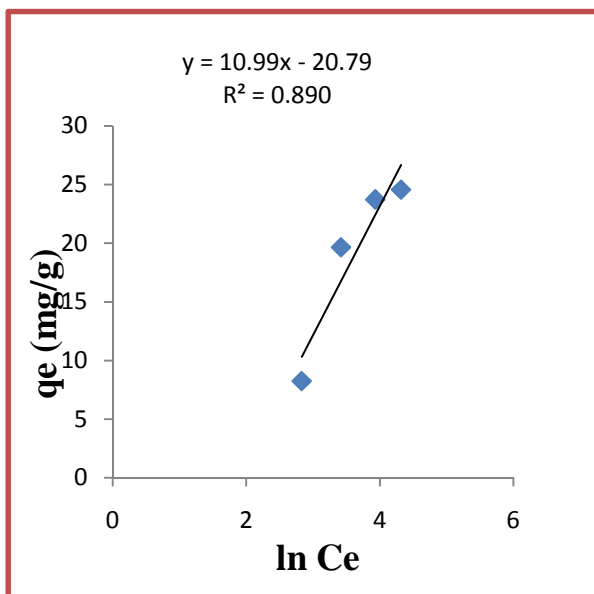


Figure 3 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Tempkin

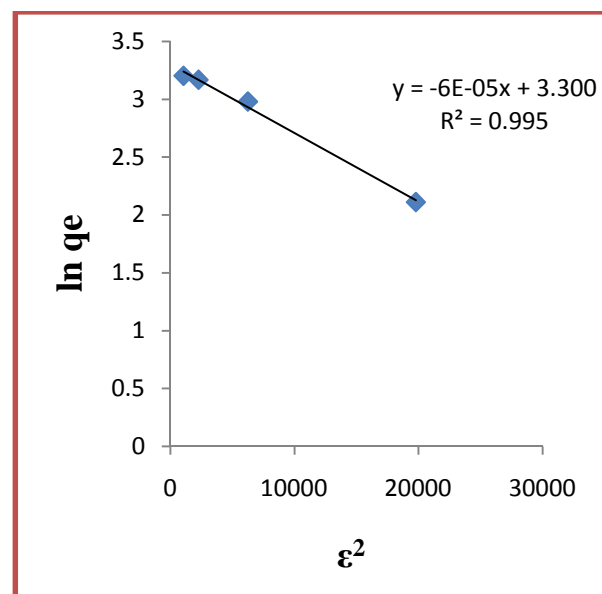


Figure 4 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Dubinin-Radushkevich

- Pour pH=8

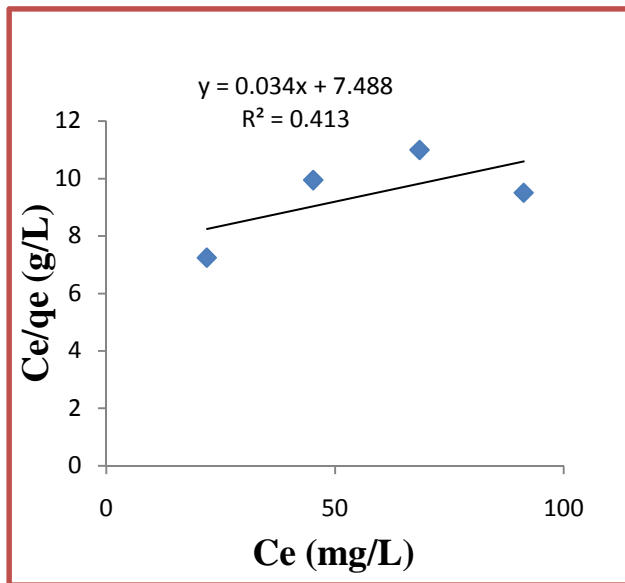


Figure 1 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir

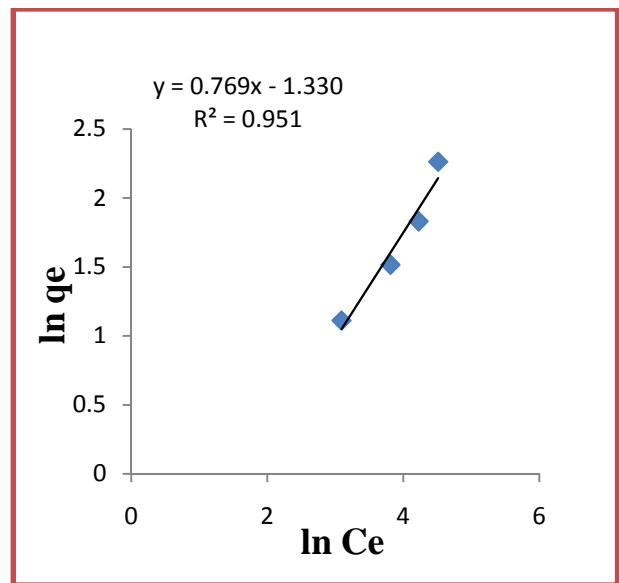


Figure 2 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich

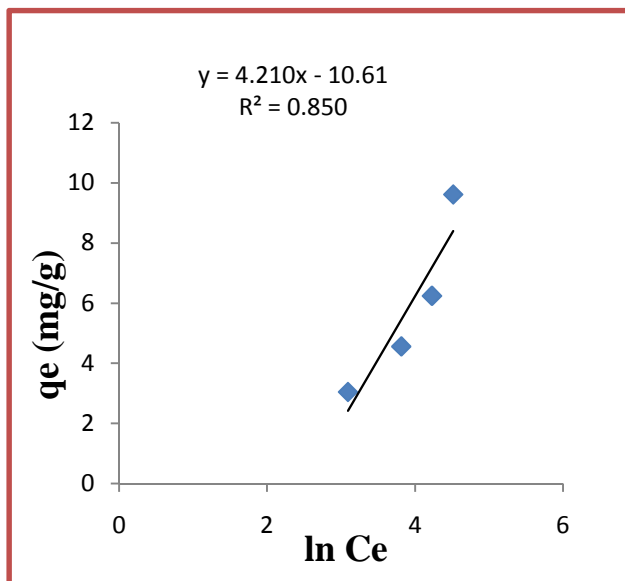


Figure 3 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Tempkin

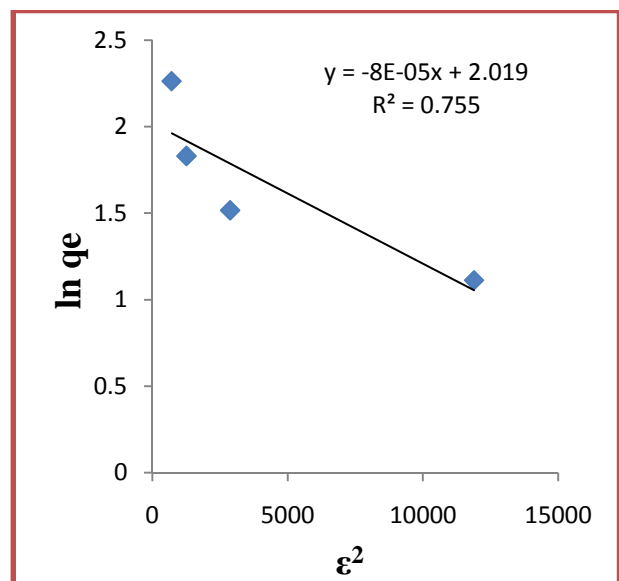
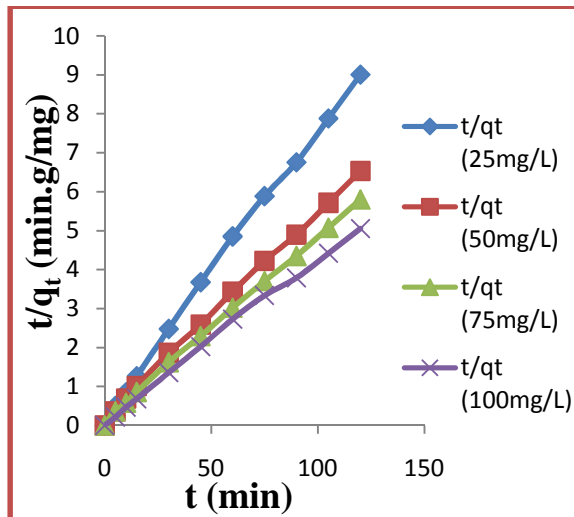
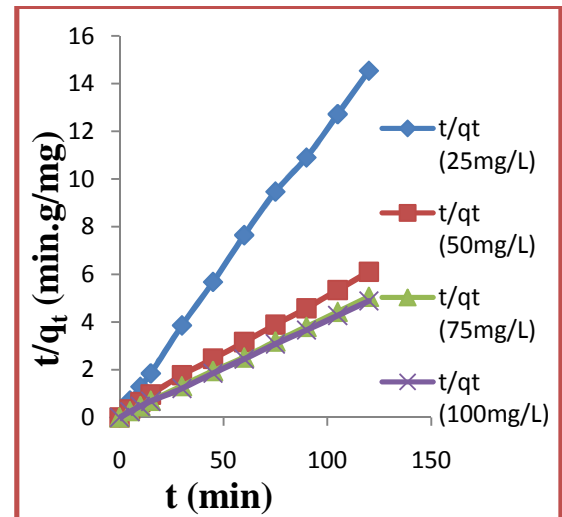


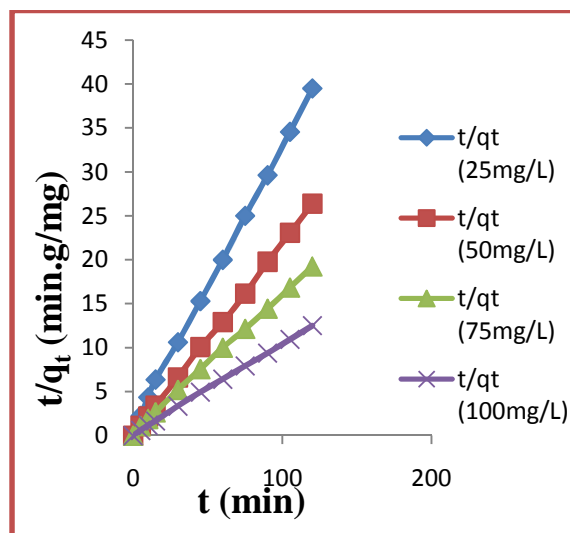
Figure 4 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Dubinin-Radushkevich



(A)



(B)



(C)

Figure II.1 : Représentation du modèle cinétique pseudo-second ordre pour l'adsorption du NET sur charbon actif (A) pH=2, (B) pH=5, (C) pH=8

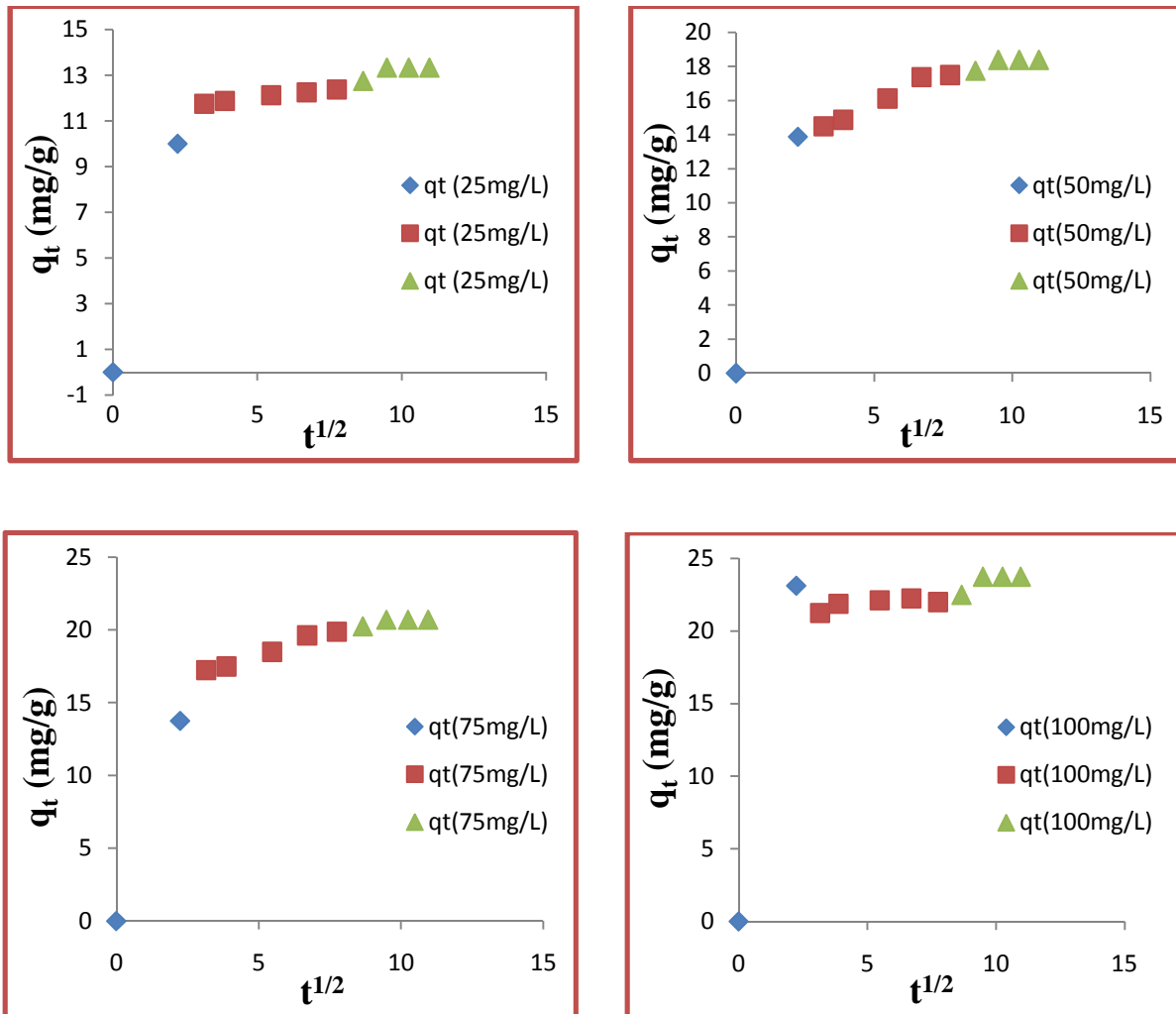


Figure II.2 : Représentation graphique de modèle diffusion intra-particulaire pour les différentes concentrations à pH=2

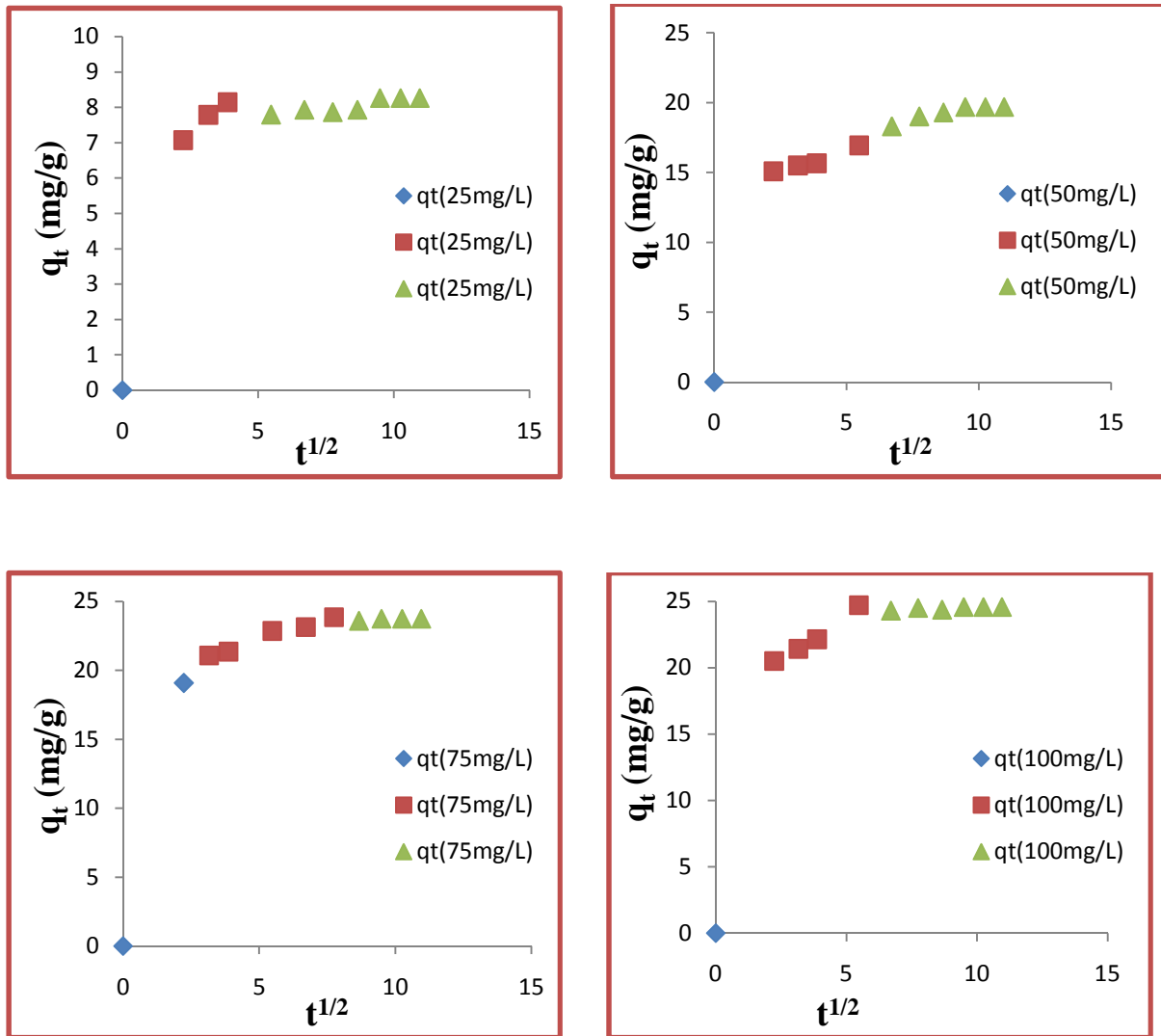


Figure II.2 : Représentation graphique de modèle diffusion intra-particulaire pour les différentes concentrations à pH=5

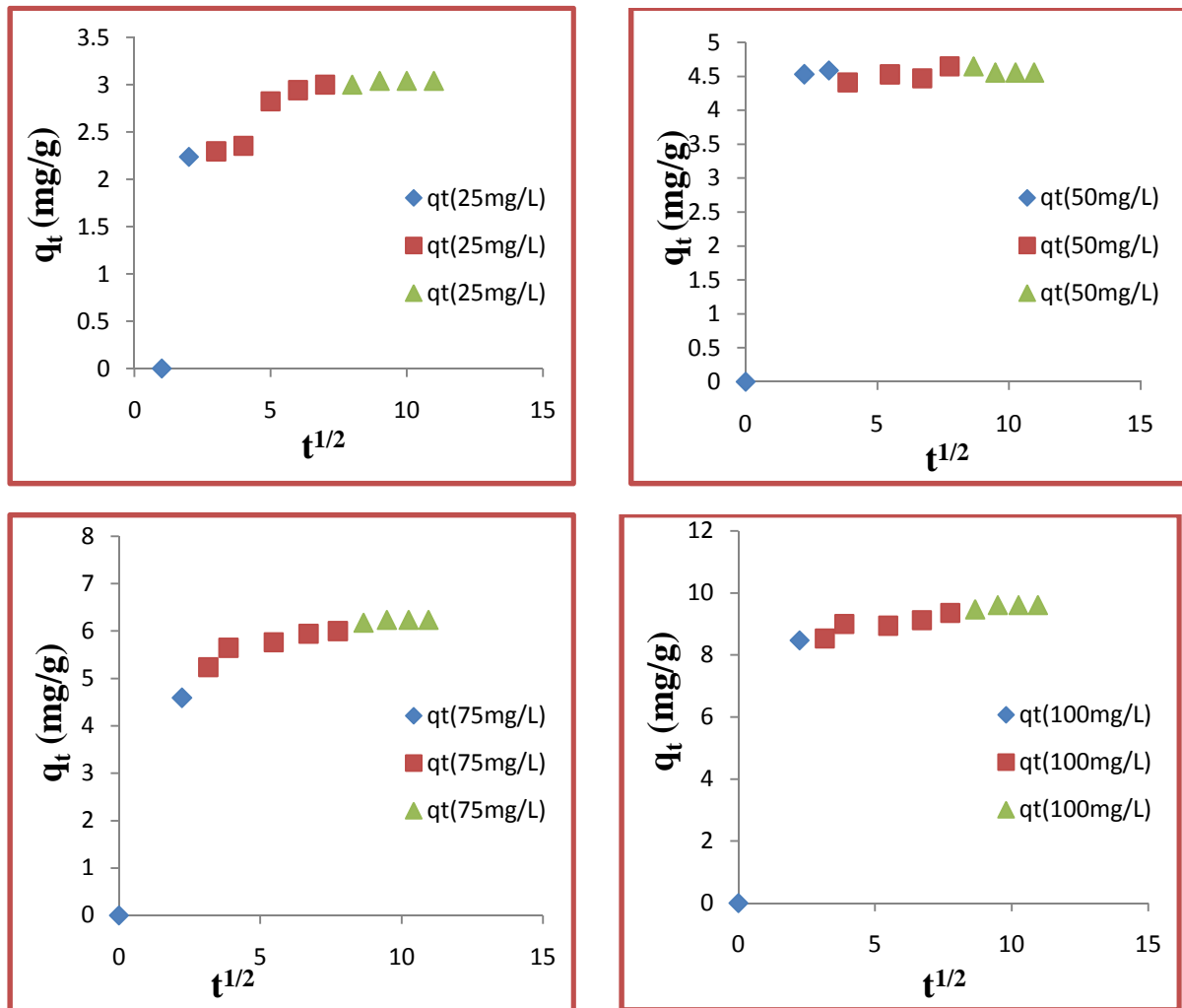


Figure II.3 : Représentation graphique de modèle diffusion intra-particulaire pour les différentes concentrations à pH=8

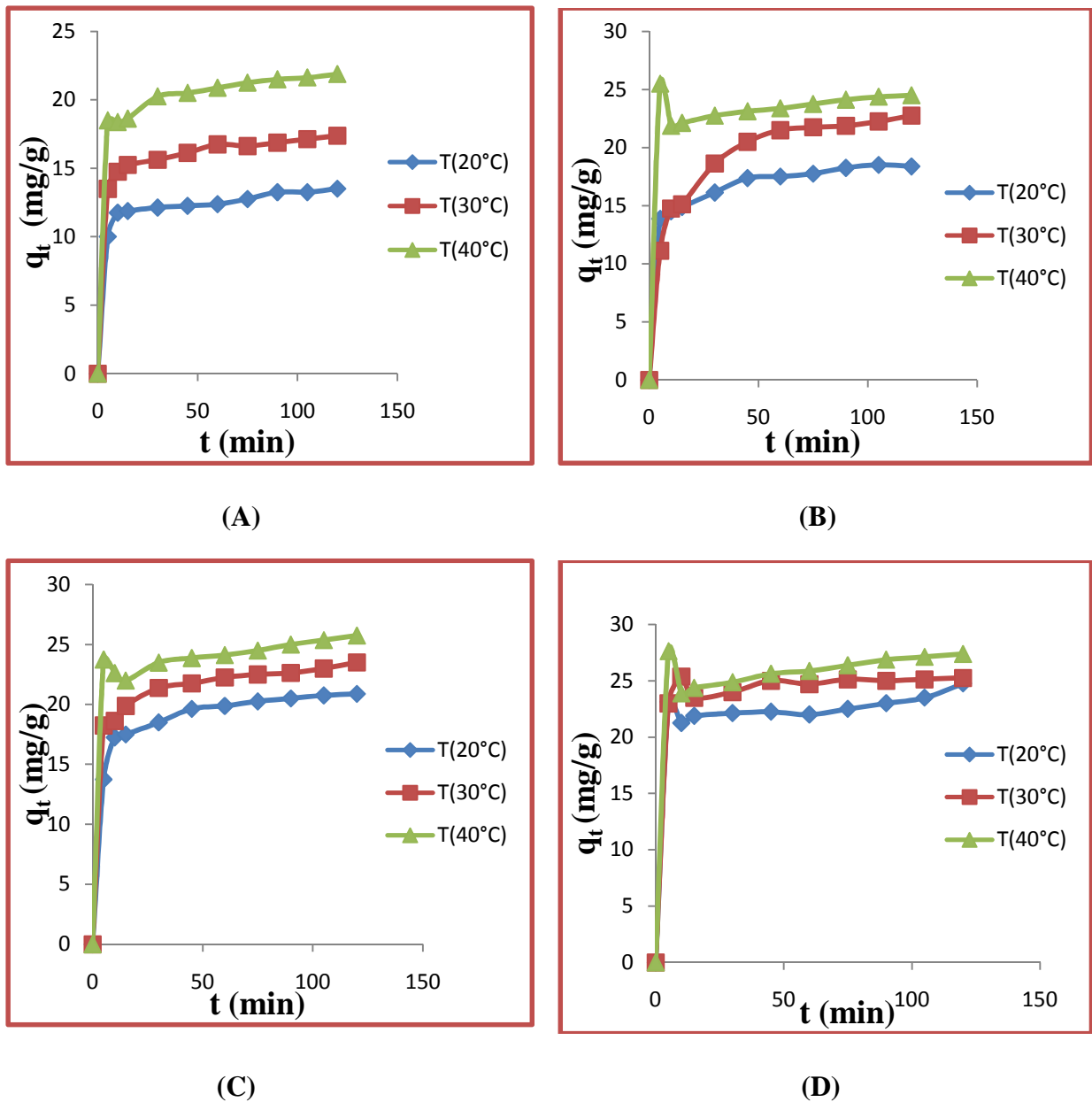
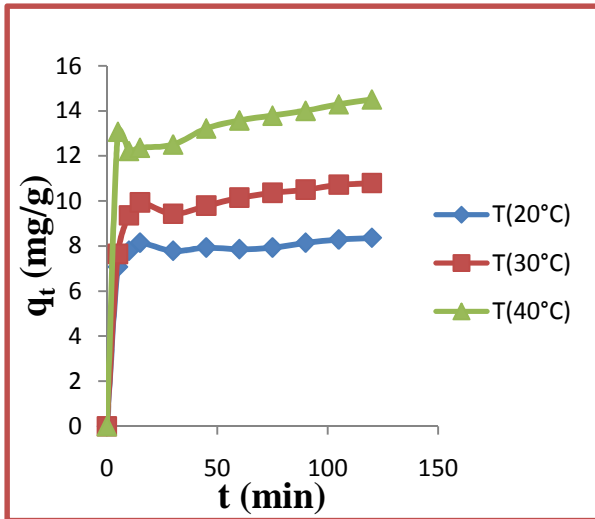
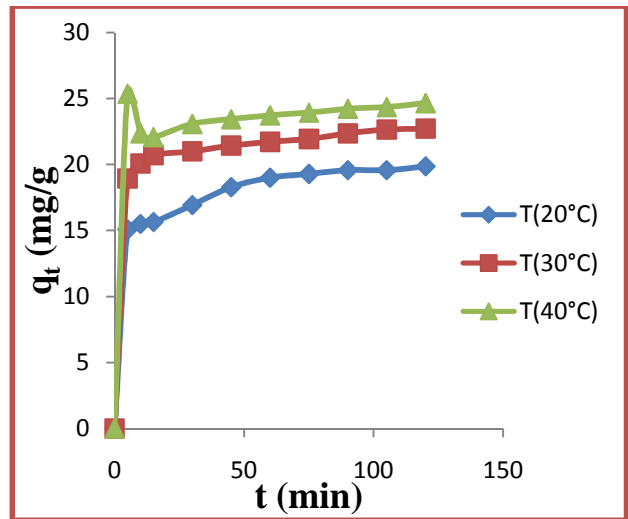


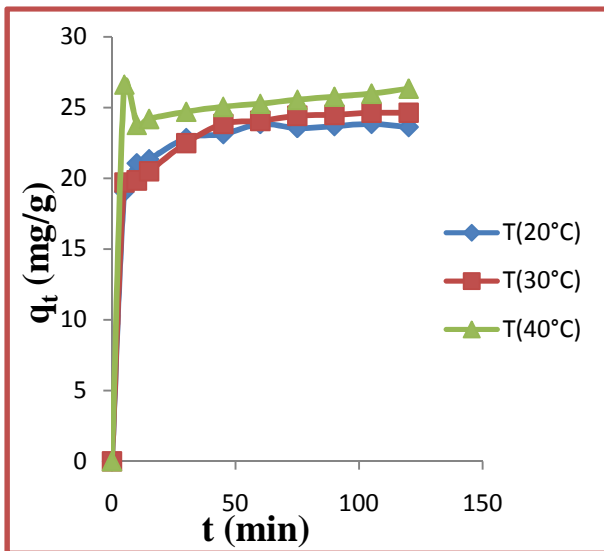
Figure 1 : Influence de la température sur l'adsorption du NET sur le charbon actif pour pH=2 (A) 25 mg/L, (B) 50 mg/L, (C) 75 mg/L, (D) 100 mg/L



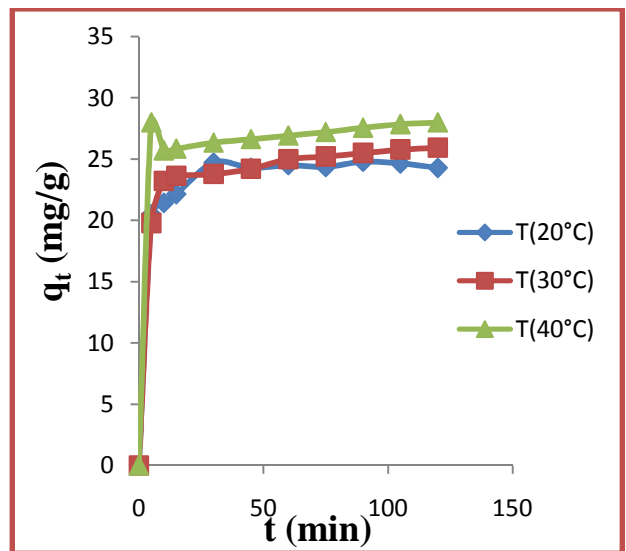
(A)



(B)

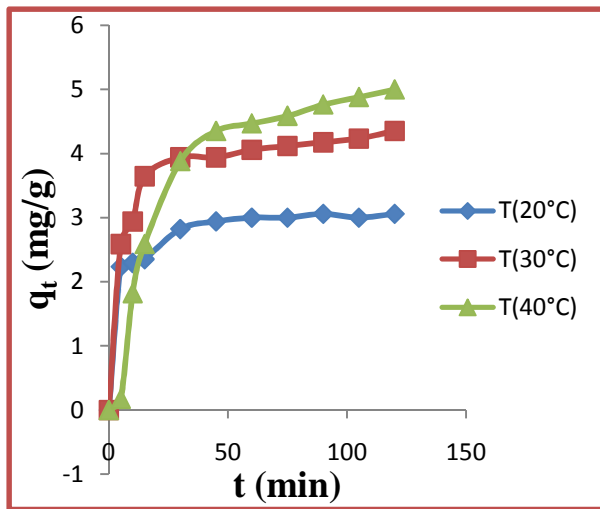


(C)

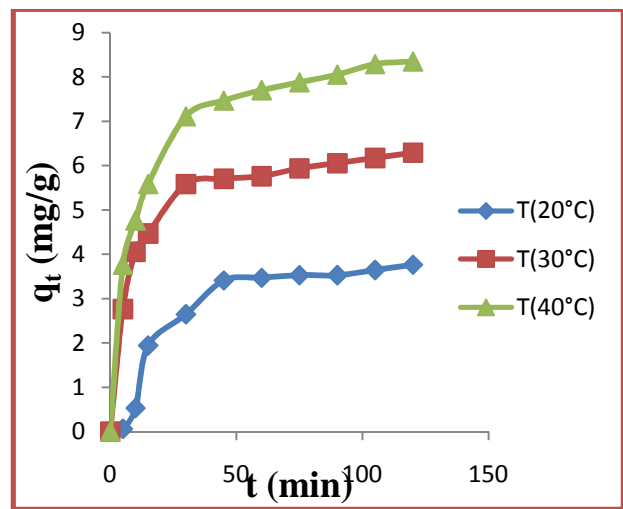


(D)

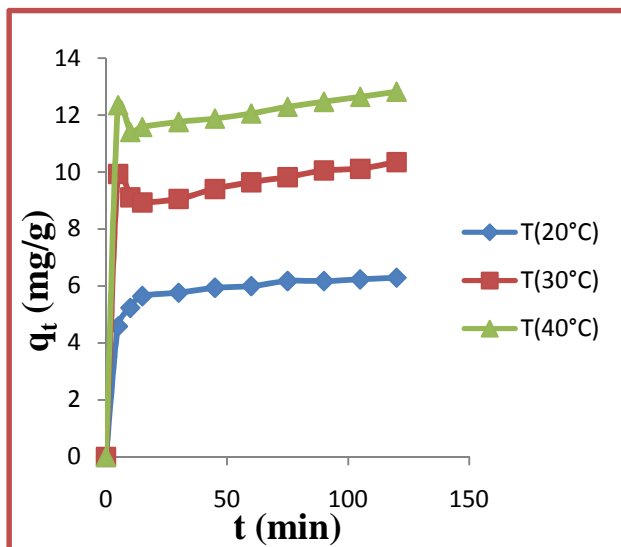
Figure 2 : Influence de la température sur l'adsorption du NET sur le charbon actif pour pH=5 (A) 25 mg/L, (B) 50 mg/L, (C) 75 mg/L, (D) 100 mg/L



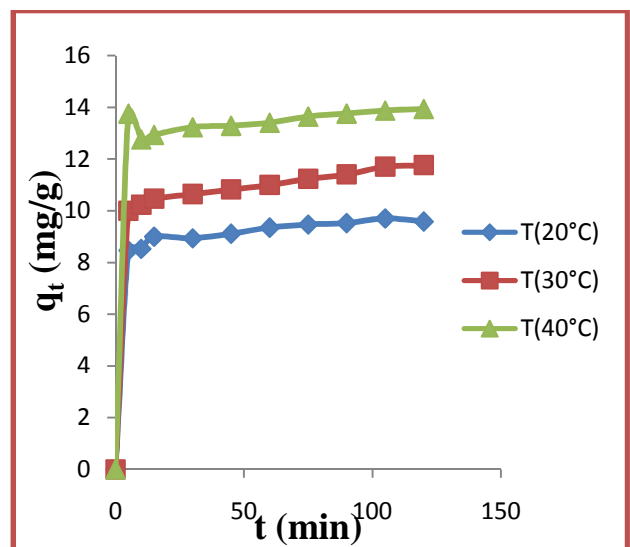
(A)



(B)

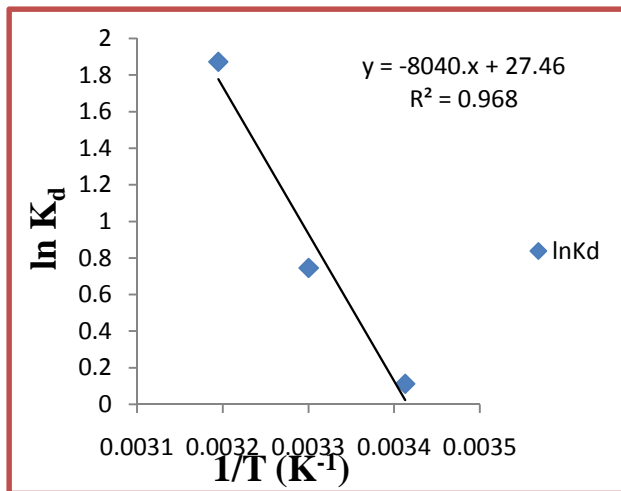


(C)

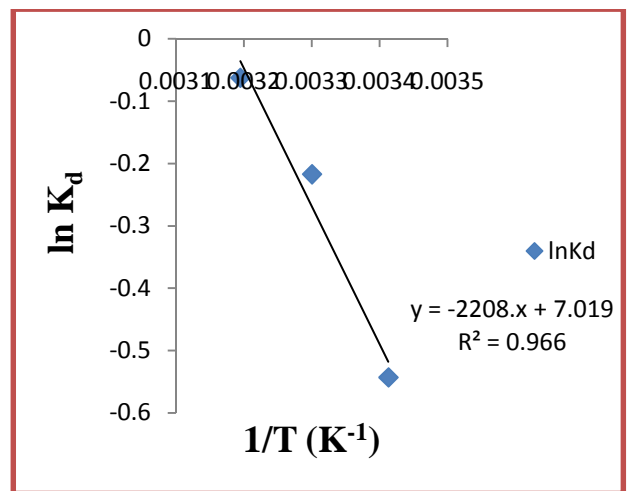


(D)

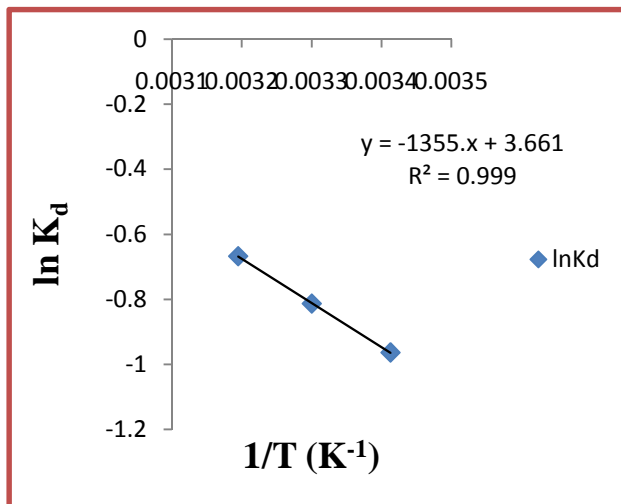
Figure 3 : Influence de la température sur l'adsorption du NET sur le charbon actif pour pH=8 (A) 25 mg/L, (B) 50 mg/L, (C) 75 mg/L, (D) 100 mg/L



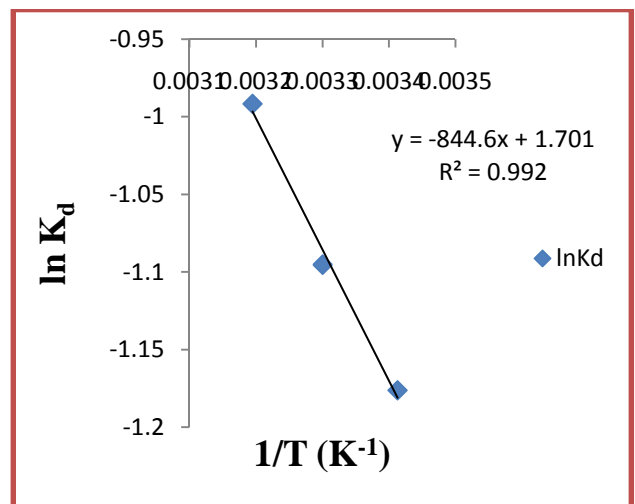
(A)



(B)

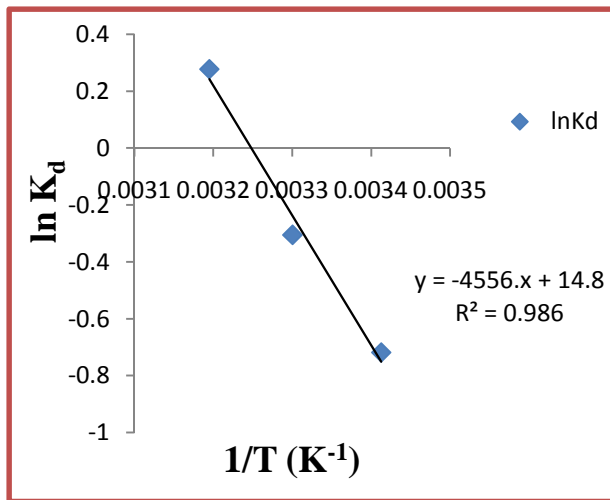


(C)

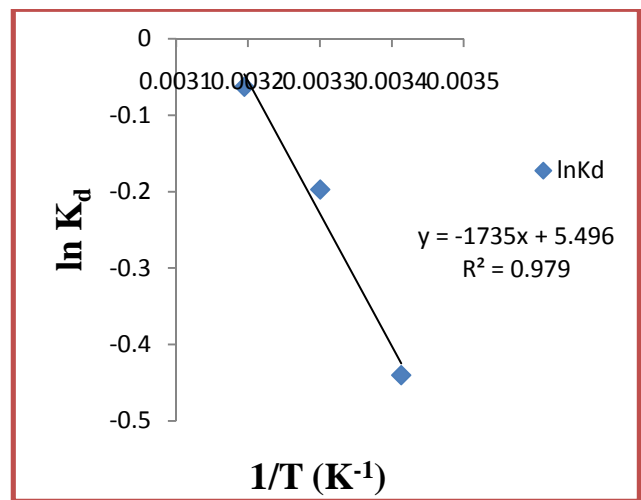


(D)

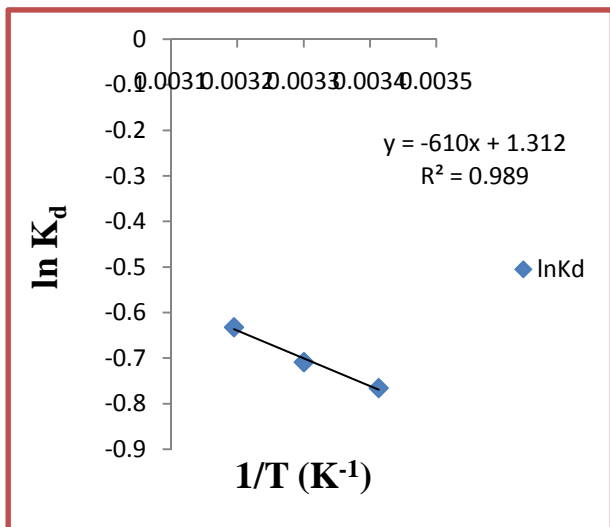
Figure 4 : $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour pH=2 (A) 25 mg/L, (B) 50mg/L, (C) 75 mg/L, (D) 100 mg/L



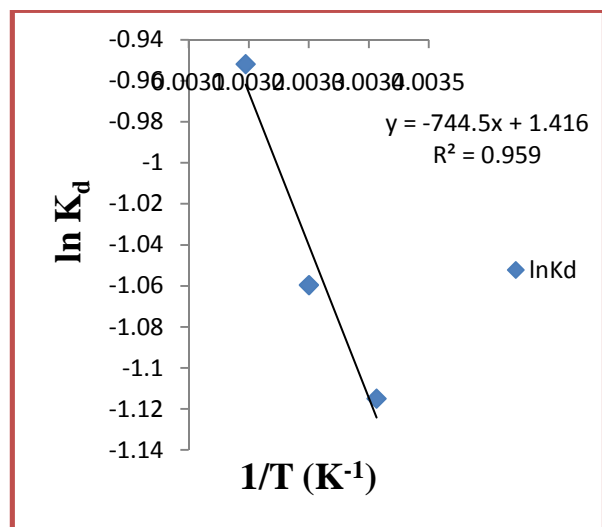
(A)



(B)

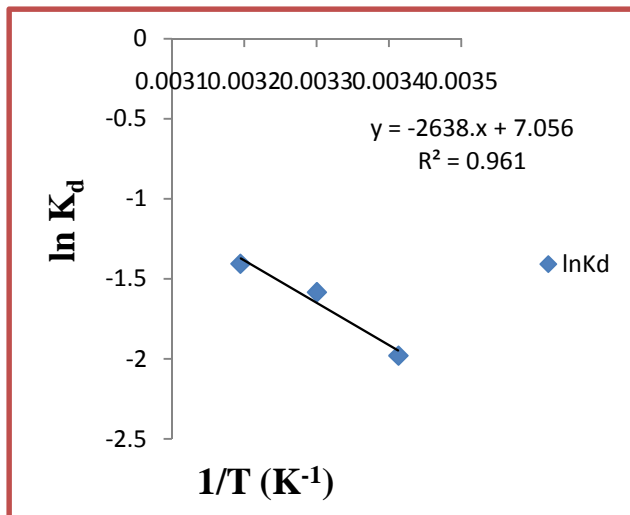


(C)

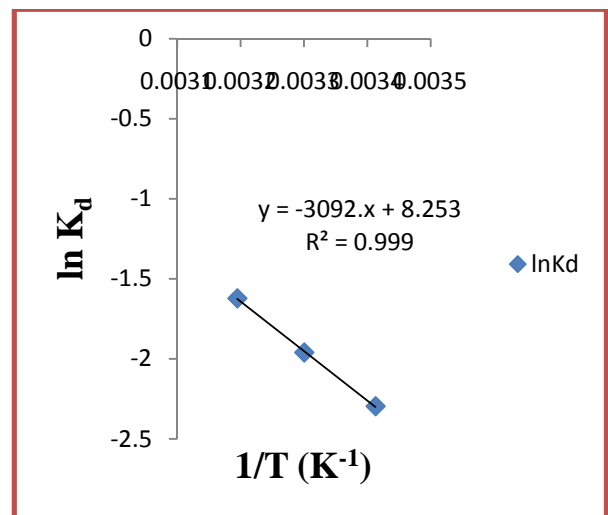


(D)

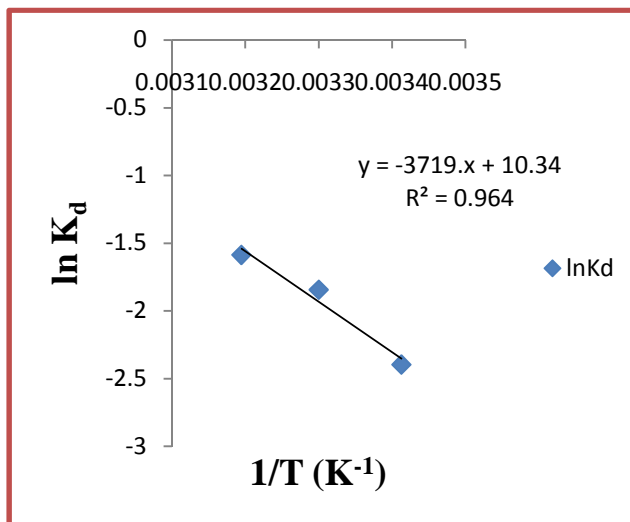
Figure 4 : $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour pH=5 (A) 25 mg/L, (B) 50mg/L, (C) 75 mg/L, (D) 100 mg/L



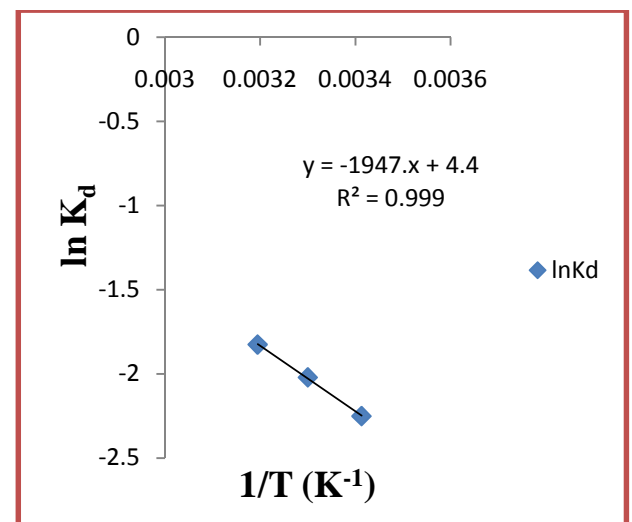
(A)



(B)



(C)



(D)

Figure 4 : $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour pH=8 (A) 25 mg/L, (B) 50mg/L, (C) 75 mg/L, (D) 100 mg/L

Résumé :

Cette étude a eu pour but d'évaluer l'efficacité du traitement d'un colorant anionique (Noir Eriochrome T) par une méthode de dépollution non destructive (l'adsorption), en utilisant un adsorbant très répandu (charbon actif).

On précède par une caractérisation physico chimique du charbon actif. Puis on a étudié l'influence des paramètres opératoires (concentration initiale de NET, pH, température) sur le phénomène. Les résultats montrent que la quantité du NET adsorbée développe proportionnellement avec la concentration initiale et la température ; l'adsorption du NET est plus favorable à pH=5. La modélisation des isothermes d'adsorption suivant Langmuir, Freundlich, Tempkin et Dubnin-Radushkeviche confirme que le processus est mieux décrite par le modèle de Freundlich à pH = 2 et 8 avec une coefficient de corrélation (0,9942) et (0,9515) , et pour pH=5 ; par le modèle de Dubnin- Radushkeviche avec une coefficient de corrélation (0,995). L'étude cinétique et thermodynamique montre que l'adsorption du NET sur le charbon actif suit le modèle pseudo second ordre , et qu'est une phénomène endothermique.

Abstract:

The purpose of this study was to evaluate the effectiveness of the treatment of an anionic dye (Eriochrome Black T) by a method of non-destructive depollution (adsorption), using an adsorbent widespread (activated charcoal).

We have realized a physicochemical characterization of the activated charcoal. Then, we studied the influence of the operational parameters (initial concentration of NET, pH, temperature) on the phenomenon. The results show that the amount of adsorbed NET develops proportionally with the initial concentration and a temperature; the adsorption of NET is more favorable in a pH = 5. The experimental data follows Langmuir, Freundlich, Tempkin and Dubnin- Radushkeviche confirms that a process is better described by the Freundlich model for pH= 2 and 8 with a high correlation coefficient (0,9942) and (0,9515), and for a pH= 5 ; by the Dubnin- Radushkeviche model with a correlation coefficient (0,995). The kinetic and thermodynamic study shows that the adsorption of NET on an activated charcoal follows the model of pseudo second order, it's an endothermic phenomenon.

ملخص:

ان الهدف من هذه الدراسة هو ازالة صبغة NET () بطريقة غير هدامة (الامتزاز) وذلك باستعمال ممتز كثير الانتشار (الفحم المنشط).

لقد قمنا اولا بتحديد الخصائص الفيزيوكيميائية للفحم المنشط ثم دراسة تأثير المعايير التجريبية (التركيز الاولي ل NET, درجة الحموضة, درجة الحرارة). النتائج بينت ان كمية ال NET الممتز تتطور بصفة تناسبية مع التركيز الاولي و درجة الحرارة. امتزاز ال NET على الفحم المنشط ملائمة في وسط حمضي (pH=5).

ان تحليل النتائج وفقا لنموذج Langmuir Freundlich,, Tempkin, Dubnin-Raduchkevich بينت ان الظاهرة موافقة لنموذج Freundlich وذلك في وسط حمضي (pH=2) ووسط قاعدي (pH=8) بمعامل ارتباط (0,9942) (0,9515) ومن اجل (pH=5) نموذج Dubnin-Raduchkevich هو الافضل بمعامل ارتباط (0,995).

اظهرت الدراسة الحركية و الدراسة الديناميكية الحرارية ان امتزاز ال NET على الفحم المنشط يتبع نموذج الدرجة الثانية وهو ظاهرة ماصة للحرارة.

